TECHNISCHE FORTSCHRITTSBERICHTE

Technische Fortschrittsberichte
Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen
Herausgegeben von Prof. Dr. B. RASSOW, Leipzig

BAND XXII

KATALYTISCHE REAKTIONEN
IN DER ORGANISCH-CHEMISCHEN INDUSTRIE

I. TEIL



DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1930

KATALYTISCHE REAKTIONEN

IN DER

ORGANISCH-CHEMISCHEN INDUSTRIE

I. TEIL

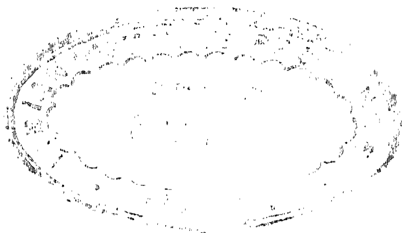
VON

DR.-ING. HORST BRÜCKNER

MÜLHEIM-RUHR

MIT 9 ABBILDUNGEN





DRESDEN UND LEIPZIG

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

1930

ZWECK UND ZIEL DER SAMMLUNG.

Die chemisch-technischen Fortschrittsberichte haben den Zweck, den Leser in kurzer übersichtlicher Form über die neueren Vorgänge in den einzelnen Zweigen der chemischen Technik zu unterrichten.

Zwar finden wir in verschiedenen Zeitschriften Übersichtsberichte für manche Zweige der Industrie, aber die Leser können nicht mit Sicherheit darauf rechnen, daß gerade die Industrien behandelt werden, die sie interessieren. Die Übersichten der zusammenfassenden Jahresberichte beschränken sich naturgemäß auf den kurzen Zeitraum, der schon durch den Namen festgelegt ist; wer sich über die Fortschritte einer Industrie in einer größeren Zeitspanne unterrichten will, muß die entsprechende Zahl von Jahrgängen durcharbeiten. Die großen Lehr- und Handbücher wiederum enthalten zwar das Material systematisch geordnet; sie bringen aber naturgemäß vieles, was zwar für die Entwicklung der Industrie wichtig ist, aber die Präsenz ihres Inhaltes ist von dem Erscheinen von Neuauflagen abhängig.

Es kommt aber noch eins hinzu. In gegenwärtiger Zeit der Geldknappheit wird es den deutschen Fachgenossen immer schwerer, ihre Fachbibliothek regelmäßig zu vervollständigen. Die oben erwähnten Sammelwerke aller Art enthalten vieles, was der einzelne Techniker oder Forscher nicht unbedingt braucht, um in seinem Sonderfach auf dem Laufenden zu bleiben. Da wird ein Büchlein, das dieses Fach behandelt, sicher willkommen sein. Auch der studierende Chemiker, der sich über Spezialfragen unterrichten will, wird von seinen knappen Geldmitteln eher einige Bändchen Fortschrittsberichte als ein ganzes, großes Handbuch kaufen können.

Unsere Sammlung hat sich gut eingeführt. Zahlreiche Besprechungen und viele einzelne Zuschriften haben uns bewiesen, daß wir mit unserem Plan den richtigen Weg gefunden haben, um den Bedürfnissen der deutschen und ausländischen Fachgenossen zu genügen.

Wir danken auch an dieser Stelle unseren zahlreichen Mitarbeitern, die zum Gelingen unseres Vorhabens beigetragen haben; sei es, indem sie die weitverstreute Spezialliteratur lückenlos zusammenstellten, sei es, indem sie die einzelnen Veröffentlichungen auch kritisch behandelten.

Wir werden uns bemühen, die noch offenstehenden Lücken in den nächsten Jahren auszufüllen, damit jeder in einem Sondergebiet arbeitende Fachgenosse in unserer Sammlung sich Rat zu holen vermag über das, was in den letzten Jahrzehnten Neues geschaffen worden ist.

Die Verlagsbuchhandlung: **Theodor Steinkopff.**

Der Herausgeber: **B. Rassow.**

VORWORT.

Wenn die Fortschritte eines Industriezweiges sachlich gewürdigt werden sollen, so müssen neben den Verfahren, die bereits im Großbetrieb erprobt worden sind, auch all die technischen Forschungsarbeiten berücksichtigt werden, die infolge ihrer Neuheit noch keinen Eingang in die chemische Technik gefunden haben, deren Weiterentwicklung jedoch zu Hoffnungen berechtigt. Dies gilt vor allem auf dem Gebiete katalytisch beeinflußter Reaktionen, da die Anwendung katalytischer Methoden in der organisch-chemischen Industrie in den letzten 10 Jahren hervorragende Ergebnisse gezeitigt und manche unvermutete Umwälzung hervorgerufen hat. Von diesem Grundsatz habe ich mich bei der Abfassung des vorliegenden Bändchens leiten lassen. Es ist versucht worden, nach kurzer Darlegung der Sachlage zu Beginn des Weltkrieges unter Zugrundelegung der Zeitschriften- und Patentliteratur einen Überblick über die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der behandelten Einzelgebiete zu geben. Dabei mag mir vielleicht eine gewisse Unebenheit bei der Behandlung unterlaufen sein, das vorliegende Bändchen kann und soll jedoch auch keine abgerundete Darstellung sämtlicher in Frage kommender Einzelgebiete geben, ich glaube aber einem Bedürfnis zu entsprechen, dem Fachmann durch möglichst erschöpfende Literaturnachweise die Gelegenheit zu geben, sich über die Fortschritte auf diesem oder jenem Gebiete näher zu unterrichten. Soweit katalytische Methoden bereits in einem anderen Bändchen besprochen sind, habe ich mich auf Literaturnachträge beschränken können. Den Abschluß bildet ein Verzeichnis der berücksichtigten Patente bzw. Patentanmeldungen, ein Autoren- und Sachregister.

Mülheim (Ruhr), April 1929.

Horst Brückner.

INHALTSÜBERSICHT.

I. Allgemeines über Katalyse.

1. Einleitung.

Überall in der belebten und unbelebten Natur, in der chemisches Geschehen anzutreffen ist, gibt es kein Gebiet, in dem sich nicht katalytisch beeinflußte Reaktionen finden. Im Leben der Organismen ist die Enzymchemie ein äußerst fruchtbares und an Erfolgen reiches Arbeitsgebiet; jedes Lebewesen bedarf zur Entwicklung und zum Gedeihen ungezählter durch Enzyme katalytisch beeinflußter Reaktionen, so daß die Katalyse in der belebten Natur als eine unbedingt notwendige natürliche Voraussetzung anzusehen ist, ohne die ein geregelter Ablauf des Geschehens undenkbar wäre. Und in der unbelebten Natur ist es kaum anders. Allenthalben können Reaktionen festgestellt werden, die katalytisch bedingt sind.

Eine Bearbeitung all dieser äußerst dankbaren Arbeitsgebiete, auf denen bereits wertvolle Ergebnisse vorliegen, es sei nur an die Arbeiten von *van't Hoff*, *Arrhenius*, *Pasteur*, *Buchner*, *E. Fischer*, *Henri*, *Abderhalden*, *Ducleaux*, *v. Euler*, *Neuberg*, *Kuhn* und *Willstätter* erinnert, würde jedoch den Rahmen dieses Bändchens bei weitem überschreiten, so sehr sie auch dazu verlocken.

Es mußte vielmehr eine Begrenzung auf die wichtigsten Theorien der Katalyse, die Herstellung, Verwendung und Regenerierung der Katalysatoren und Anwendung katalytischer Reaktionen in der organisch-chemischen Technik stattfinden. Bereits dieses Gebiet ist in den beiden letzten zwei Jahrzehnten ein derart umfassendes geworden, daß hierbei eine selektive Begrenzung notwendig wurde, um nicht durch Aufzählung aller Einzelheiten die große Linie und das Wesentlichste völlig zu verwischen. Dieser universalen Bedeutung der Katalyse entsprechend wird auch die Betätigung des Chemikers mit diesen Fragen und Ergebnissen in Zukunft eine gründlichere und tiefere sein müssen. Ohne die bereits von zahlreichen Erfolgen gekrönten und bewährten Arbeitsmethoden zur Durchführung katalytischer Reaktionen verlassen zu müssen, ist viel Neues zu erwarten, und durch Bearbeitung bisher unerschlossener Arbeitsgebiete steht noch eine reiche Ernte an wissenschaftlicher Erkenntnis und auch technischen Erfolg versprechender Ergebnisse bevor. Denn die bisherigen Forschungen geben ein vorzügliches Rüstzeug bei der Durchdringung bisher unerschlossener Gebiete, und die Fortschritte der katalytischen Theorien können als Mittel zur Erweiterung und Erleichterung der praktischen Forschung benutzt werden.

Vom industriellen Standpunkt aus ist es weiter zu begrüßen, wenn in den Hochschullaboratorien die Chemiestudierenden mehr als bisher sich mit katalytischen Reaktionen befassen, weniger daß dadurch eine unmittelbare Befruchtung dieses Gebietes zu erwarten wäre als daß die Bedeutung katalytisch beeinflußter Reaktionen so groß geworden ist und in stetem Maße weiter zunimmt, daß denen, die von der Hochschule in die Praxis übergehen, eine eingehende Beschäftigung mit den Theorien und praktischen Auswirkungen dieser Gebiete dringend ans Herz zu legen ist.

Eine gute Übersicht über die systematische Entwicklung der katalytischen Forschung gibt folgende Zusammenstellung.[1])

Zeittafel der Entwicklung der katalytischen Forschungsergebnisse:

1781 *Parmentier:* Hydrolyse der Stärke (Verzuckerung) durch Mineralsäuren (1808 *Döbereiner,* 1811 *Kirchhoff*).

1806 *Clément* und *Désormes:* Beschleunigung der SO_2-Oxydation durch nitrose Gase.

1817 *Humphrey Davy:* Oxydation brennbarer Gasgemische durch erwärmten Platindraht.

1818 *Thénard:* Katalytische Zersetzung von H_2O_2 mittels Platin.

1820 *Döbereiner:* Verschiedene Anwendungen des Platins katalytischer Art bei gewöhnlicher Temperatur.

1823 *Dulong* und *Thénard:* Katalytische Beeinflussungen von Gasreaktionen.

1831 *Peregrine Phillips* jun.: SO_2-Oxydation an Platinkontakt.

1834 *Mitscherlich:* Ätherbildung aus Alkohol unter dem Einfluß von Schwefelsäure.

1834 *Faraday:* Katalyse von Gasgemischen.

1836 *Berzelius:* Wahre Erkennung, Name und Definition der Katalyse.

1839 *Kuhlmann:* Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure an Platin.

1884 *M. Traube:* Erste „Aktivierung" von Katalysatoren.

1900 Weiterentwicklung durch *Wi. Ostwald, Bodenstein, Bredig, Haber, Nernst, Sabatier, Willstätter, Lewis, Langmuir, Trautz, Herzfeld, Polanyi, Christiansen, Bone, Franck, Taylor* und andere.

Zeittafel zur Entwicklung der katalytischen Reaktionen in der Technik[2]).

1868 *Deacon* und *Hurter*: Katalytische Darstellung von Chlor aus Salzsäure.

1875 *Clemens Winkler:* SO_3-Katalyse aus SO_2 und Luft mit Platin.

1882 *Tollens* und *Loew* (Fabrik *Merklin*): Katalytische Oxydation von Methylalkohol zu Formaldehyd.

1885 *Chance* und *Claus:* Katalytische H_2S-Oxydation zu Schwefel.

1890 *R. Knietsch* (*B. A. S. F.*): SO_3-Kontaktprozeß mit Röstgasen mittels Platin.

1895 *Sapper* (*B. A. S. F.*): Katalytische Phthalsäuregewinnung aus Naphthalin und Schwefelsäure mittels Quecksilber.

1898 *Hasenbach* und *Clemen* (*Verein chem. Fabriken*): Das Platin beim SO_3-Prozeß durch Eisenoxyd ersetzt.

1901 *Polszenius:* Zusatz von Chlorid bei der Stickstoffaufnahme von CaC_2.

[1]) Vgl. *A. Mittasch,* Bemerkungen zur Katalyse; Ber. **59**, 13 (1926).

[2]) *A. Mittasch,* Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 13 (1926).

1902 *Normann:* Begründung der katalytischen Fetthärtung.
1903 *Wi. Ostwald:* Salpetersäureherstellung durch katalytische Oxydation von NH_3 mit Platinkontakt.
1907 *F. Raschig:* Katalytische Herstellung von Hydrazin.
1908 *Haber:* Katalytische Hochdrucksynthese des Ammoniaks begründet (1910 bis 1914 technische Durchführung durch *C. Bosch*).
1910 *Grünstein* (nach *Wunderlich*): Azetaldehyd aus Azetylen.
1913 *B. A. S. F.:* Katalytische Herstellung von Wasserstoff aus CO und H_2O. Katalytische Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin.
1914 *B. A. S. F.:* Katalytische Ammoniakoxydation mit Eisenoxyd-Wismutoxyd.
1916 *Wohl, Gibbs:* Gewinnung von Phthalsäure, Anthrachinon usw. durch partielle katalytische Oxydation von Kohlenwasserstoffen.
1917 *Farbenfabriken vorm. F. Bayer:* Katalytische Oxydation von H_2S mittels aktiver Kohle in Gegenwart von NH_3.
1918 *Lamb:* CO-Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur mittels „Hopcalits" (Cu-Mn-Oxyd bzw. Cu-Mn-Co-Ag-Oxyd).
1923 *B. A. S. F.:* Katalytische Methanolherstellung durchgeführt.
1924/1925 *B. A. S. F.:* Blausäureherstellung aus CO und NH_3 bzw. Formamid.
1926 *F. Fischer* und *Tropsch:* Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen.

2. Geschichte des Begriffs Katalyse.

Das Verdienst, als erster die allgemeinen Eigenschaften und Charakteristika dieser nur durch ihre Gegenwart wirksamen Stoffe erkannt zu haben, gebührt vor allem *Berzelius*. Dieser beschreibt in seinem glänzenden Lehrbuch der Chemie[1]) all diese bis dahin rätselhaften Erscheinungen, nämlich, daß Reaktionen oft stürmisch durch anscheinend völlig unbeteiligte Stoffe ausgelöst werden, die in den Reaktionsprodukten nicht enthalten sind. Zurückgehend auf einen von *Libavius*[2]) wenn auch in anderem Zusammenhang gebrauchten Ausdruck faßte *Berzelius* diese Erscheinungen unter dem Namen „Katalytische Reaktionen" zusammen (καταλύω, ich zersetze).

3. Definition.

Unter Katalysatoren versteht man Stoffe oder Erscheinungen, die einen chemischen Vorgang in seiner Geschwindigkeit beeinflussen, aber zu keinem Teil in den Endreaktionsprodukten vorhanden sind.

Diese Katalysatoren können die verschiedenartigsten Stoffe sein: Metalle, Oxyde, Basen, Säuren, Salze, Gase, aber auch ultraviolettes Licht, hochgespannter Strom, stille elektrische Entladungen usw. sind in manchen Fällen, so bei Halogeneinführung in organische Verbindungen, bei Zersetzungen und Synthesen, gute Katalysatoren.

Eine prinzipielle Unterscheidung dieser Stoffe trifft man zunächst danach, ob sie eine chemische Reaktion beschleunigen oder verzögern

[1]) *Berzelius*, Traité de Chimie 1, 110 (1815).
[2]) *Libavius*, Alchemie, Lib. II, t I, Kap. 39, 40 (Frankfurt 1611).

und unterteilt sinngemäß in positive und negative Katalysatoren, wobei jedoch bei ersteren die Vorbezeichnung „positiv" im Sprachgebrauch weggefallen ist.

4. Negative Katalysatoren.

Negative Katalysatoren besitzen technisches Interesse in nur untergeordnetem Maße, da Reaktionsverzögerung nur in einzelnen bestimmten Fällen erwünscht ist. Ihr Einfluß hemmt die treibende Kraft, anstatt sie zu beschleunigen, und damit die Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch Zersetzungen oder Polymerisationen vermieden und Affinitäten lahmgelegt werden können.

Zu dieser Gruppe gehören zunächst die zersetzungshindernden Stoffe. Theoretisch sind sie in ihrer Wirksamkeit bisher nicht sehr eingehend erforscht worden, und auf diesem Gebiet herrscht daher in den meisten Fällen die Empirie vor, wenn auch seit langer Zeit eine große Anzahl Beispiele hierfür bekannt ist. Erinnert sei nur an das Aufhalten der Selbstzersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch sehr geringe Mengen Mineralsäuren oder auch, wie in neuerer Zeit festgestellt worden ist, durch Strontiumhydroxyd. So betrug bei einem von *Lemoine*[1]) untersuchten Wasserstoffsuperoxyd die Zerfallszeit zur Hälfte bei 65° 3,2 Stunden, erhöhte sich jedoch bei Zusatz von 0,026 Mol Salzsäure auf 1 Mol Wasserstoffsuperoxyd auf 35 Stunden. Ebenso kann nach *Liebig*[2]) Zyanwasserstoffsäure durch geringe Mengen Mineralsäuren in ihrer Beständigkeit stabilisiert werden. Während die Zersetzung von Oxalsäure[3]) durch 1prozentiges Schwefelsäureanhydrid und durch Schwefelsäuremonohydrat geradezu stürmisch und explosionsartig verläuft, wird die Zersetzung in Gegenwart geringer Mengen Wasser (0,05 Proz. Wasser in Schwefelsäure) ganz bedeutend aufgehalten. Derartige Beispiele ließen sich noch in großer Anzahl aufführen, eine gute Zusammenstellung findet sich bei *Sabatier*.[4])

Zu der Gruppe der negativen Katalysatoren sind weiter all die Stoffe zu rechnen, die die positiven Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit beeinträchtigen oder deren Wirksamkeit aufheben, in erster Linie die Kontaktgifte. Ihre Kenntnis währt schon über 100 Jahre, denn bereits 1824 erkannte *Turner* die vergiftenden Eigenschaften von Schwefelverbindungen auf die Wirksamkeit von Platin.[5]) Weiter sei an die grundlegenden Arbeiten

[1]) *Lemoine*, Compt. rend. de l'acad. des sciences **161**, 47 (1915).

[2]) *Liebig*, Ann. **18**, 70 (1836).

[3]) *Bredig* und *Fraenkel*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 1756 (1906).

[4]) *Sabatier*, Die Katalyse in der organischen Chemie, 2. Aufl. Deutsche Übersetzung S. 4ff.

[5]) Vgl. *Faraday*, Pogg. Ann. **33**, 156 (1834); *Schönbein*, Journ. prakt. Chem. **29**, 238 (1843).

von *P. Sabatier*[1]), *Bredig*[2]) und der *B. A. S. F.*[3]) erinnert. In zeitraubenden, mühseligen Arbeiten wurden die schädlichen Wirkungen gewisser kleinster Verunreinigungen des angewandten Katalysators, des Gases oder der zu behandelnden Substanz festgestellt. Erst nach jahrelangen systematischen Versuchen gelang es schließlich, das Material so rein der Katalyse zuzuführen, daß der Katalysator monate- und jahrelang den Anforderungen der Technik Genüge leistete; ja es sind einzelne Fälle bekannt, in denen erst die Auffindung und Beseitigung von Kontaktgiften die Möglichkeit erschloß, das Verfahren zum großtechnischen Betrieb auszubauen. Im allgemeinen handelt es sich dabei um Stoffe, die für fast jede Reaktion als Kontaktgifte anzusprechen sind, wie Schwefel, Arsen, Phosphor, und bereits in kaum feststellbaren Mengen ihren schädlichen Einfluß bemerken lassen, oder auch um „spezifische" Gifte für bestimmte Reaktionen, wie von Kohlenoxyd[4]) in Wasserstoffgemischen zur Ammoniaksynthese u. a. m., obwohl Kohlenoxyd in vielen Fällen an katalytisch beeinflußten Reaktionen hervorragenden Anteil nimmt.

5. Positive Katalysatoren.

Unter positiven Katalysatoren versteht man Beschleuniger an sich möglicher Vorgänge. Nach dieser Definition ist es erklärlich, daß die Zahl der Substanzen, die katalytisch wirken, eine fast unendlich große ist. Oft sind es geringe Spuren von Wasserdampf in Gasen, da völlig trockene Gase nur sehr wenig reaktionsfähig sind, weiter gehören sämtliche Lösungsmittel dazu, die nicht an Umsetzungen der gelösten Stoffe beteiligt sind, da feste Stoffe in völlig trockenem Zustand nicht aufeinander reagieren. Die „Aktivität" der einzelnen Lösungsmittel ist hierbei sehr verschieden; so ist bei wässerigen Lösungen die elektrolytische Dissoziation oft nicht einflußlos. Auch für organische Lösungsmittel sind sehr wesentliche Unterschiede bekannt; so verläuft die Anlagerung von Jodäthyl an Triäthylamin zu Tetraäthylammoniumjodid bei 100° in Benzylalkohol 742mal, in Azetophenon 715mal und in Äthylalkohol 203mal so schnell als in Hexan.[5]) Allgemein bezieht man jedoch Lösungsmittel nicht in den Kreis der Katalysatoren ein, obwohl dies theoretisch begründet wäre, sondern nur die Stoffe, die mengenmäßig nur einen Bruchteil der reagierenden Stoffe ausmachen. Mit der Entwicklung der Katalyse sind es immer mehr geworden, und kaum eine Körperklasse aus der anorganischen Chemie ist nicht unter den bisher bekannt gewordenen Katalysatoren vertreten. Es finden sich

[1]) *P. Sabatier*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **44**, 1984 (1911).
[2]) *Bredig*, Anorganische Fermente (1901).
[3]) D. R. PP. 254 344, 263 612. [4]) *Maxted*, Chem. News **117**, 73 (1918).
[5]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**, 1527 (1914).

darunter Elemente, Oxyde, Hydroxyde, Säureanhydride, Säuren, Ammonium-, Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallsalze, Halogenide, seltene Erden, Gase u. a. m., deren Einzelbehandlung im Kapitel II folgt.

6. Zweistoffkatalysatoren.

Eins der neuesten aber auch bedeutendsten Gebiete der katalytischen Reaktionen ist das der Mehrstoffkatalysatoren. Zunächst begann die Entwicklung damit, die Katalysatoren nicht in völliger Reinheit zu verwenden, sondern diese auf inerte Träger, wie Bimsstein, Kieselgur, Silikagel, aktive Kohle usw. niederzuschlagen und so bei teueren Katalysatoren wie Platin, und Palladium, bei gleicher Oberfläche die gewichtsmäßige Menge zu verringern. In einzelnen Fällen zeigte sich jedoch eine bedeutend erhöhte Wirksamkeit, die nicht etwa allein auf diese Oberflächenvergrößerung zurückzuführen war, sondern auf dem Vorhandensein der Trägernatur direkt beruhte. Seit etwa 1910 hat besonders die *B. A. S. F.* diesem Gebiete vermehrtes Studium gewidmet und dabei große Erfolge erzielt. Ausgehend von dem Gedanken, die mit so gutem Erfolg für die Ammoniaksynthese verwendeten Metalle Osmium und Uran durch Eisen zu ersetzen, führten eingehende Studien und Untersuchungen zu einem überraschenden Ergebnis, nämlich daß Eisen durch die verschiedensten Beimengungen metallischer oder oxydischer Art in seiner katalytischen Wirkung in bezug auf Stärke und Dauerhaftigkeit erheblich verbessert werden kann.[1]) Ähnliches gilt in gleichem Maße von anderen Metallen, so von Nickel, Kobalt, Kupfer und anderen; die praktische Darstellung wird unter dem Kapitel „Katalysatoren“ noch ausführlich behandelt. Auch die erste Weiterentwicklung dieser wichtigen Erscheinung der Beeinflußbarkeit von Katalysatoren für chemische Prozesse durch bestimmte Beimischungen, „Verstärker“ oder „Aktivatoren“, verdanken wir neben anderen Forschern in erster Linie *A. Mittasch* und anderen Mitarbeitern der *B. A. S. F.*; als die ersten aufgefundenen Aktivatoren seien insbesondere Magnesia, Tonerde, Chromoxyd, Thoroxyd[2]) genannt.

Systematisch[3]) wird die katalysatorische Verstärkerwirkung der Aktivatoren folgendermaßen festgestellt (s. Abb. 1). Mit 1 g Katalysatorensubstanz des Katalysators A wird bei einer bestimmten Reaktion unter festgelegten Bedingungen eine Ausbeute von a Proz. erreicht, wobei die Wirksamkeit mit abnehmender Menge des Katalysators — bei einem hohen

[1]) *B. A. S. F.:* D. R. PP. 249 447, 254 437, 258 146, 261 507, 262 823, 286 430; *Bosch, Mittasch, Wolf* und *Stern* A. PP. 1 068 966, 1 068 967, 1 068 968, 1 068 969, 1 094 194 1 148 570, 1 152 930; *Bosch* und *Mittasch* A. PP. 1 118 628, 1 128 843.

[2]) D. R. PP. 279 582, 283 824, 292 615, 299 283, 307 580, 408 811, 415 686; A. PP. 1 207 707, 1 207 708, 1 207 802, 1 211 394, 1 271 013.

[3]) Vgl. *A. Mittasch*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 13 (1926).

Verhältnis von Substanz: Katalysator — proportional abfällt (I). Der Verstärker B selbst besitzt, allein angewandt, nur einen sehr geringen Wirkungsgrad (II). Bei einer rein additiven Wirkung (A und B in wechselnden Mengenverhältnissen) ergibt sich dann eine Überlagerung, wie Kurve III sie darstellt. Dies ist bei Verstärkern jedoch nicht erwünscht, sondern stellt nur den einfachen Fall eines Zusammenwirkens, wie eventuell das Auftragen eines Metalles auf einen anderen Körper dar. Eine einfache „Trägerwirkung" und Bildung des einfachsten „Mehrstoffkatalysatorensystems" zeigt Kurve IV, aus der das optimale Verhältnis von Katalysator zu Verstärker direkt abgelesen werden kann. Eine „wahre" Verstärkung durch den Träger B gibt V an, auch hier ist wie in dem folgenden Falle durch die graphische Auswertung das optimale Mischungsverhältnis klar ersichtlich. Der interessanteste Fall ist der einer gegenseitigen Verstärkung, wobei zwischen dem Katalysator und dem Verstärker kein eigentlicher Unterschied besteht, es kommt dann unter Umständen sogar zu einer Umkehr; der eigentliche Katalysator wird infolge der Ausbeutesteigerung nunmehr zum Verstärker, wie Kurve VI zeigt.

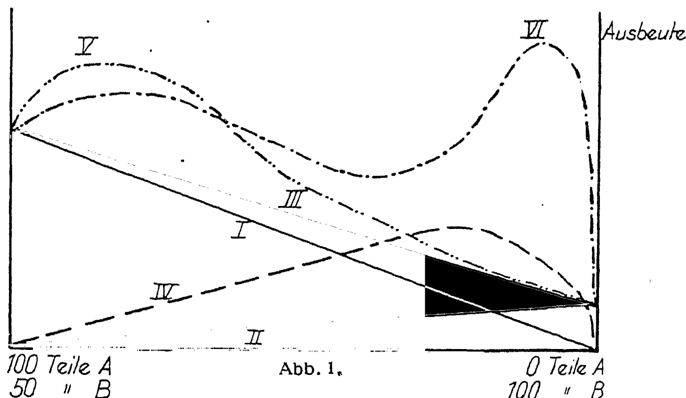


Abb. 1.

7. Mehrstoffkatalysatoren.

Einem Zweistoffkatalysatorensystem kann auch ohne weiteres ein dritter oder vierter Stoff zugesetzt werden, wodurch Drei- und Mehrstoffkatalysatorensysteme erhalten werden, deren Kenntnis erst seit kurzer Zeit besteht. Dabei sind weiter teils sehr erhebliche Verstärkungen erzielt worden, so von *Lamb* die Oxydation von Kohlenoxyd mit Luft bei gewöhnlicher Temperatur über dem System Kupfer Mangan Kobalt Silber (Hopkalit)[1]), die quantitative Chlorierung von Eisessig zu Monochloressigsäure mittels des Systems Jod - Phosphor Phosphorpentachlorid[2]), wobei wahrscheinlich neben chemischen Wirkungen des Katalysators auch

[1]) Journ. Ind. Engin. Chem. **12**, 213 (1920); Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 123 (1925). [2]) *H. Brückner*, Ztschr. f. angew. Chem. **41**, 226 (1928).

besondere Oberflächenorientierungen der Einzelstoffe des Systems maßgebend sind.

Es sei weiter an die Synthese von Petroleumkohlenwasserstoffen aus Wassergas nach dem Verfahren von *F. Fischer* und *H. Tropsch*[1]) erinnert, dem erst durch die Anwendung von Mehrstoffkatalysatoren, wie Kobalt-Eisen-Chromoxyd-Ätzkali die jetzige zukunftversprechende Bedeutung zugekommen ist.

8. Selektive Wirksamkeit der Katalysatoren.

Wie die meisten katalytisch bedingten organisch-chemischen Reaktionen zeigen, beruht die Wirksamkeit des Katalysators darauf, daß dieser aus der oft großen Anzahl der möglichen Zwischenreaktionen eine bestimmte Reaktionslenkung und Reaktionsauslese bewirkt. So wird z. B. bei einer Reaktion zwischen den Stoffen A und B der Katalysator K_1 fast ausschließlich zu dem Produkt C, der Katalysator K_2 dagegen zu dem Stoff D führen, wobei C und D völlig verschiedenen Körperklassen angehören können. Dabei wirkt der Katalysator nicht etwa nur nach einer Richtung, sondern übt in den nacheinander erfolgenden Teilreaktionen gänzlich verschiedene Funktionen aus, obwohl das Gesamtbild als ein einheitliches erscheint. Ein besonders lehrreiches Beispiel[2]) dieser Art der selektiven Katalyse ist die in den letzten Jahren zu einem der bedeutensten Gebiete gewordene Reduktion von Kohlenoxyd mittels Wasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen, Drucken und Katalysatoren. Je nach den angewandten Bedingungen erhält man hier 1. Methan, 2. Benzin bis Paraffinkohlenwasserstoffe, 3. Methanol, 4. höhere Alkohole wie Butanol oder 5. verschiedenste sonstige Verbindungen wie Säuren, Ester, Aldehyde, Ketone u. a. m. Dabei verlaufen die ersten Stufenreaktionen in mehreren Fällen völlig gleich, je nach dem Katalysator wird die Reaktion jedoch in einem bestimmten Punkte abgebrochen, unerwünschte Folgereaktionen werden so vermieden oder auch nach anderen speziellen Reaktionen hin verschoben. Nach *Rosenmund* kann man demnach die Wirkung des Katalysators als eine „Partialvergiftung", d. h. eine Unterdrückung bestimmter Teilreaktionen kennzeichnen; besser ist vielleicht die positive Formulierung von *Mittasch* (loc. cit.), wonach ein Katalysator, indem er aus der Fülle thermodynamisch möglicher Teilreaktionen einzelne fördert, andere dagegen nicht, ohne weiteres zu einer Reaktionslenkung oder Reaktionsauslese und damit zu ganz bestimmten Produkten oder Produktgemischen zu führen vermag.

---

[1]) Brennstoffchem. **7**, 97 (1926).

[2]) Vgl. auch *A. Mittasch*, Bemerkungen zur Katalyse. Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 13 (1926).

Produkte aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.

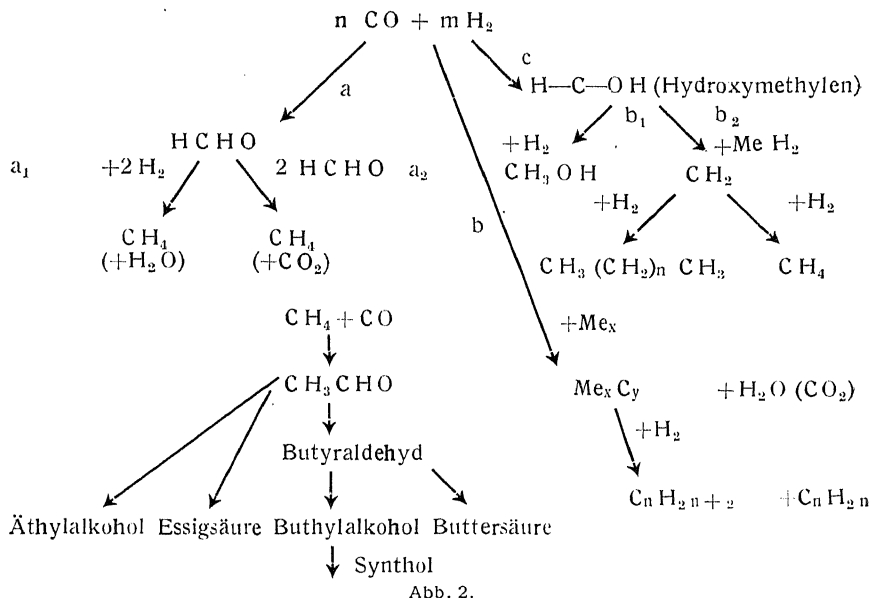


Abb. 2.

1. Säuren
(frei oder gebunden).
- Ameisensäure
- Essigsäure
- Propionsäure
- Isobuttersäure
- Isovaleriansäure
- bis $C_8H_{16}O_2$

2. Aldehyde.
- Propionaldehyd
- n-Butyraldehyd
- Isobutyraldehyd

3. Ketone.
- Azeton
- Methyläthylketon
- Diäthylketon
- Methyl-n-Propylketon

4. Alkohole.
- Methylalkohol
- Äthylalkohol
- n-Propylalkohol
- Isobutylalkohol
- Amylalkohol
- Hexylalkohol
- usw. bis $C_9H_{20}O$

5. Ester und Äther.
- Methylformiat usw.
- Dimethyläther

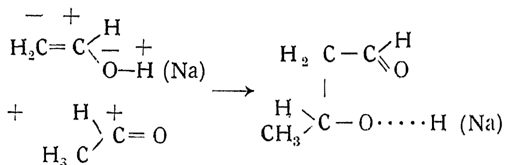
6. Kohlenwasserstoffe.
- Kohlenwasserstoffe der Methanreihe

In Gegenwart basenfreier Kontakte (a) bildet das Gasgemisch CO und H_2 zunächst Formaldehyd[1]), der sofort (a^1) durch Hydrierung zu Methan und Wasser reduziert wird.[2]) Bei höherer Temperatur dagegen erfolgt eine

[1]) *F. Fischer* und *H. Tropsch*, Ber. **56**, 2458 (1923).
[2]) *P. Sabatier* und *B. Senderens*, Compt. rend. 134, 514 (1902).

Disproportionierung zu Methan und Kohlensäure, wie von *F. Fischer* nachgew . - wurde.[1])

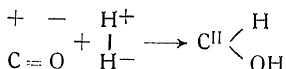
In Gegenwart von Alkali (a[2]) wird der darauf aus Methan und überschüssigem Kohlenoxyd gebildete Azetaldehyd zu Aldol kondensiert, und zwar nach *H. Scheibler* und *H. Friese*[2]) vermittels folgender Reaktionen:



Durch Dehydratation und folgende Hydrierung bildet Aldol Butyraldehyd, der in Butylalkohol und Buttersäure disproportioniert wird, ebenso kann durch Disproportionierung des Azetaldehyds Essigsäure und Äthylalkohol gebildet werden.

Diese Säuren bilden mit den Alkoholen wechselseitig Ester, anderseits erhält man aus diesen Verbindungen durch CO_2-Abspaltung, Hydrierungen usw. Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Isobutyraldehyd, Isobuttersäure, Isoamylalkohol und weitere Verbindungen mit verzweigter Kette. Diese Reaktionen dürften daher wesentlich bei der Syntholbildung nach *F. Fischer*[3]) mitgewirkt haben. Die bisher im Synthol nachgewiesenen Produkte finden sich in der schematischen Darstellung.

In Gegenwart basenhaltiger Kontakte (c) kann man annehmen, daß infolge der Ketoneigenschaften das Kohlenoxyd in den ionisierten Zustand übergeführt



und zu Hydroxymethylen sowie weiter zu Methylalkohol (c 1) hydriert wird. Das Zwischengebilde Hydroxymethylen, ein Isomeres des Formaldehyds, ist hierbei zwar noch nicht gefaßt worden, dessen Derivate, wie Chloräthoxymethylen, Kohlenoxydazetal können aber auf anderen Wegen[4]) rein hergestellt werden.

Die Synthese von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei niedriger Temperatur (160° mit Nickel-, 280° mit Kobalt-, 300° mit Eisen-Chromoxyd-Katalysator) ohne Überdruck verläuft nach *H. Scheibler*[5]) ebenfalls über das hypothetische Hydroxy-

[1]) *F. Fischer*. Brennstoffchem. 4, 193, 282 (1923); *F. Fischer* und *H. Tropsch*, Ber. 56, 2438 (1923). [2]) Ann. 445, 141 (1925).
[3]) *F. Fischer* und *H. Tropsch* loc. cit.
[4]) Vgl. *H. Scheibler*, Ztschr. f. angew. Chem. **40**, 1072 (1927).
[5]) Ztschr. f. angew. Chem. **40**, 1079 (1927).

methylen, das mit Metallhydriden folgendermaßen unter Bildung von Methylen reagiert:



$$C^{II}\left\langle\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right. + Ni\,H_2\,(Me\,H_2) = CH_2 + H_2O + Ni.$$

Nach neueren Untersuchungen ist es wahrscheinlicher, daß das Kohlenoxyd primär labile kohlenstoffreie Karbide bildet, die darauf bei Einwirkung des Wasserstoffs unter Bildung mehr oder weniger langer aliphatischer Ketten, die sich weiter kondensieren können, zerstört werden. Ein näheres Eingehen auf dieses überaus wichtige Problem verbietet sich aber, da es endgültig noch nicht klargestellt ist und daher den Rahmen des Bändchens überschreiten würde.

Wenn sich dann bei verhältnismäßig niedriger Temperatur die Polymerisation des Methylens schneller vollzieht als die Äthanbildung, entstehen Benzinkohlenwasserstoffe, bei höherer Temperatur oder hohem Druck entsteht dagegen Methan.

Dabei findet man jedoch bei genauer Betrachtung der Eigenschaften der Katalysatoren gewisse Gesetzmäßigkeiten in ihren Wirkungen auf Hydrierung, Dehydrierung, Oxydation, Dehydrogenisation u. a. m., so daß für die einzelnen Gebiete sich immer bestimmte Katalysatoren besonders eignen. Die bisherigen Ergebnisse sind dabei ohne jeden Anspruch auf Vollständigkeit vielleicht geeignet, für neue Arbeiten gewisse Richtlinien zu geben und aus den einzelnen Abschnitten ersichtlich.

9. Verschiedene Arten der Katalyse.

a) Katalyse im homogenen System. Zu dieser Gruppe der Katalysen gehören die Reaktionen, in denen die Ausgangssubstanz oder wenigstens ein Teil derselben mit dem Katalysator gemischt der Reaktion zugeführt wird. Zu dieser Gruppe gehören zunächst die löslichen Fermente in der biologischen Chemie, die im Rahmen dieses Bändchens jedoch nicht behandelt werden können, ferner die Wirkungen geringer Mengen Wasserdampf in Gasgemischen, von Schwefel, Jod, Phosphor, Phosphorchloriden und Metallchloriden bei Halogenierungen, von Mineralsäuren bei Esterifizierungen, Verseifungen, Aldolbildung und Wasseranlagerung, von Oxyden bei katalytischen Oxydationen in flüssigem Medium, von Zinkchlorid bei Dehydratationen, von Aluminiumchlorid bei Kondensationen usw. Theoretisch treten bei diesen homogen verlaufenden katalytischen Reaktionen fast ausschließlich primär intermediäre Zwischenverbindungen auf[1]), die bereits mehrfach mittels spektraler Adsorptionsmessungen im

[1]) *Child* und *Adkins*, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 798 (1925); *Jost*, ebenda **48**, 374 (1926); *Rosenmund*, Ztschr. f. angew. Chem. **38**, 145 (1925); *Rosenmund* und *Jordan*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **58**, 51 (1925); *Ölander* und *Rudberg*, Ztschr. f. anorg. Chem. **146**, 45 (1925); *v. Euler* und *Ölander*, ebenda **152**, 113 (1926).

Sichtbaren und Ultravioletten und auch mittels rein chemischer Methoden isoliert werden konnten. Man sieht aus dieser Zwischenreaktionstheorie der Katalyse, die bereits von *Clément* und *Désormes* aufgestellt und von *Ostwald* 1901 begründet worden ist, daß also der Katalysator nur scheinbar indifferent ist, sondern vielmehr durch dessen aktive Vermittlung ein neuer Reaktionsweg über Zwischenreaktionen geschaffen wird, wobei die Geschwindigkeit des Reaktionssystems von der Geschwindigkeit der am langsamsten verlaufenden Einzelreaktion abhängig ist. Die Überprüfung der Zwischenreaktionshypothese erfolgt durch quantitative reaktionskinetische Messungen und Berechnungen; dabei ergibt sich die Totalgeschwindigkeit als Resultat der für sich festgestellten Einzelgeschwindigkeiten der Zwischenreaktionen, und der Katalysator vollbringt auf dem Wege der Ermöglichung von diesen seine Leistung.

b) Katalysen im heterogenen System. Heterogene Systeme umfassen die Arten der Katalyse, in denen gas- oder dampfförmige Stoffe an festen Katalysatoren reagieren; dementsprechend wird für die katalytische Wirksamkeit die chemische Natur und im besonderen die Oberflächenstruktur des Katalysators im Zusammenhang mit den an ihm erfolgenden Adsorptionserscheinungen und „aktiven Zentren" maßgebend sein. Soweit es sich um Gleichgewichte handelt, sind die Möglichkeiten an quantitativem Umsatz durch die thermodynamischen Gesetze und den *Nernst*schen Wärmesatz vorgezeichnet.[1]) Über die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellungen ist in den vorgenannten Gesetzen nichts gesagt, denn diese ist von der Natur des Katalysators abhängig und kann gegenüber einem gleichen, jedoch katalytisch unbeeinflußten System um ein Mehrhundertfaches gesteigert werden.[2]) Über den Mechanismus, nach dem die Bildung der „aktiven Moleküle" verläuft, wissen wir vorläufig noch sehr wenig, wenn auch auf Grund des bisher schon sehr reichhaltigen beschreibenden Tatsachenmaterials Schlüsse mannigfacher Art auf die Katalysierung erwünschter Reaktionen gezogen worden sind; eine befriedigende Klärung und Beherrschung kann aber nur auf dem Weg exakter quantitativer Kenntnisse über die gegenseitige Beeinflussung und Gesetzmäßigkeit der atomaren Kraftfelder von Katalysator und Substrat erzielt werden. Es wird auf dem Gebiet der Atomphysik und damit verbundenen Quantentheorie noch viel Arbeit zu leisten sein, bis es gelingt, einen Zusammenhang zwischen Oberflächenstruktur und spezifischer Wirksamkeit

[1]) *W. Nernst*, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes (Halle 1918).

[2]) So erfolgt nach *Berthelot* die Einstellung des Gleichgewichtes bei der Veresterung der Alkohole und Säuren bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Spuren Salz- oder Schwefelsäure bereits nach wenigen Stunden, während ohne Zusatz dieser Katalysatoren der Gleichgewichtszustand erst nach Jahren erreicht wird.

der Katalysatoren („aktive Zentren“) gesetzmäßig festlegen zu können. Es handelt sich prinzipiell um Vorgänge an Grenzflächen verschiedener Phasen mit naturgegeben beschränkter Oberfläche, so daß infolge der notwendigen Diffusionsvorgänge stets nur ein Teil der reagierenden Bestandteile in Berührung treten kann. Dazu kommt weiter die teilweise noch umstrittene Adsorption an Oberflächenschichten mit chemischen und physikalischen Wirkungen. Das Gesamtbild ist demnach in bezug auf theoretische Durchforschung infolge der verschleiernden und überlagernden Adsorptions-, Desorptions- und Diffusionsgeschwindigkeiten und chemischen Reaktionen noch sehr unübersichtlich. Allgemein wird jetzt den Hypothesen gefolgt, nach der es sich um Reaktionen handelt, bei denen der chemischen Affinität der in der Grenzfläche zusammenstoßenden Stoffe die Hauptrolle zugeschrieben wird. Die einzelnen Oberflächen der Katalysatoren sind nicht in allen Punkten gleichmäßig wirksam, sondern je nach deren Natur besitzen sie entweder in regelmäßigen Abständen einzelne durch nicht abgesättigte Valenzen topochemisch besonders ausgezeichnete Stellen, die neben der Anzahl und Größe der Poren und Kapillarräume die katalytische selektive Wirkung bedingen, oder aktive Spitzen oder Kanten. Als aktive Stellen werden einerseits Atome von bestimmter Lage[1]), anderseits besondere Kristallkanten angesehen, die nach der Art der Herstellung in großer Anzahl geschaffen werden und eine gewisse Stabilität gegenüber äußeren Angriffen besitzen müssen. Nach dieser Theorie läßt sich auch die erhöhte Wirksamkeit von Katalysatoren, die auf feinporigen Trägern aufgebracht worden sind, und von Mehrstoffkatalysatoren erklären, da dadurch andere Oberflächenverhältnisse geschaffen worden sind. Eine „Erklärung“ der Aktivierungsvorgänge ist mit diesem allgemeinen Gesichtspunkt selbstverständlich noch nicht gegeben und kann auch nicht aufgestellt werden, vielleicht hilft sie aber auf spätere Forschungen richtunggebend zu wirken.

10. Chemische Gleichgewichte.

Bei Gleichgewichtsreaktionen, in denen Katalysatoren verwandt werden, üben letztere ihren Einfluß im allgemeinen nur auf die Einstellungsgeschwindigkeit, nicht auf das Gleichgewicht selbst oder dessen Charakter aus, d. h. es wird, jedoch in weitaus kürzerer Zeit, der gleiche Endzustand erreicht, der von der Natur des Katalysators unabhängig ist. So geht die Kondensation von Azetaldehyd zu Paraldehyd[2]) mit den verschiedensten Katalysatoren, wie mit Zinksulfat, SO_2 und Säuren mit verschiedenen Geschwindigkeiten, aber stets zu dem gleichen Teilbetrag vonstatten.

---

[1]) *Taylor*, Journ. Soc. Chem. Ind. **44**, 701 (1925).
[2]) *Turbaba*, Ztschr. f. phys. Chem. **38**, 505 (1901).

Weiter sind in hohem Maße folgende Faktoren zu berücksichtigen: Einfluß der Menge des angewandten Katalysators (a), der Temperatur (b) und des Druckes (c).

a) Menge des Katalysators. In homogenen Systemen, in denen die Gesamtmenge des Katalysators sich in steter Berührung mit dem Reaktionsgut befindet und meist erst in Lösung befindlich wirksam ist, hängt, soweit es sich nicht um Gleichgewichtsreaktionen handelt, der Grad der Umsetzung naturgemäß von der Menge und damit von der Konzentration des Katalysators in der Lösung ab. So beruht die katalytische Chlorierung von organischen Substanzen mittels Jod auf der Bildung von labilem Jodmono- und Jodtrichlorid, die leicht ihren Chlorgehalt abgeben und durch ihre gleichmäßige Verteilung im Reaktionsgut die Chlorierung befördern.

In heterogenen Systemen ist die gewichtsmäßige Menge des Katalysators ziemlich einflußlos, da die Reaktionsfähigkeit desselben nur an dessen Oberfläche vonstatten geht. Entscheidend für den Grad der Umsetzung ist vielmehr die Größe der katalytisch wirksamen Oberfläche, und es ist gleich, ob die Gesamtmasse des Katalysators einheitlich oder aber bei gleicher Oberfläche auf einen inerten Träger niedergeschlagen ist. Wenn technisch angängig, ist demnach die Wirkung um so größer, je poröser und feiner der großoberflächige Katalysator ist; in gleichem Maße kann die Gesamtmenge verringert werden, da unter den üblichen Temperaturbedingungen (200°) die Molekularbewegung der Gaspartikel sehr groß ist. Bleche, Drähte und Drehspäne sind bis auf wenige Ausnahmen fast wirkungslos, da deren Oberfläche infolge ihrer Herstellung keine aktiven Zentren besitzt. Genauere Angaben über die bei der Herstellung der Katalysatoren einzuhaltenden Bedingungen finden sich im nächsten Kapitel.

b) Temperatur. Ebenso wie bei Gleichgewichtsreaktionen ist scharf auf genaue Temperaturregelung zu achten, da katalytisch bedingte Reaktionen stets eine feste Minimaltemperatur benötigen, oberhalb dieser steigt darauf der Reaktionsumsatz bei je 10° Temperatursteigerung zumeist auf das Doppelte. Näheres findet sich bei den einzelnen Kapiteln.

c) Druck. Druckvariationen können eine Reaktionsbeeinflussung nur bei heterogenen Systemen zur Folge haben, wenn die betreffende Reaktion unter Volumenverminderung verläuft, wie bei der Hydrierung von ungesättigten Fetten und Ölen. Bei katalytischen Zersetzungen dagegen wird die erwünschte Reaktion durch Druckverminderung begünstigt.

II. Die Katalysatoren und ihre Herstellung.

11.

Die weitaus bedeutendsten und zuerst aufgefundenen Katalysatoren sind die Schwermetalle, die auch bei Mehrstoffkatalysatoren meist die Grundlage bilden, und unter ihnen die Metalle der achten Gruppe des periodischen Systems, von denen die Eisengruppe zuerst behandelt werden soll, sowie die Edelmetalle, mittels deren erstmalig katalytisch bedingte Reaktionen aufgefunden worden sind, die gegenwärtig in ihrer Bedeutung jedoch den ersteren, namentlich aber dem Nickel, haben weichen müssen.

12. Nickel.

In seiner Wirksamkeit als feinverteiltes Metall bereits 1879 von *Sabatier* und *Senderens* erkannt, ist es zu dem bedeutendsten Hydrierungskatalysator und in dem Maß seiner Anwendung überhaupt zu dem wichtigsten Katalysator geworden. Neben seiner hervorragenden Fähigkeit zur Ausführung von Hydrierungen ist es aber auch geeignet, Zerfalls- und Kondensationsreaktionen, Hydratationen und Wasserstoffabspaltungen zu bewirken.

Die Herstellung des aktiven Nickels aus Reinnickel oder den entsprechenden Nickelsalzen kann auf den verschiedensten Wegen erfolgen. Nickelnitrat — durch Auflösen von Reinnickel (Würfelnickel) in reiner, chlorfreier Salpetersäure hergestellt — wird in Schalen oder im Nickeltiegel bei Dunkelrotglut des Bodens (500°) und fortwährendem Rühren mit einem Nickelspatel abgeröstet, bis die NO_2-Entwicklung aufgehört hat, darauf fein gepulvert, durch ein möglichst engmaschiges Sieb getrieben und, falls notwendig, auf einer Nutsche mit heißem destilliertem Wasser bis auf völlige Chlor- und Sulfatfreiheit ausgewaschen. Dies ist häufig notwendig, da selbst geringe Spuren von Chloriden oder Sulfaten für die katalytische Wirksamkeit äußerst schädlich sein können. Das Oxyd wird darauf im Trockenschrank bei 130° getrocknet, nochmals gepulvert und gesiebt und darauf im Wasserstoffstrom bei 250 - 270° reduziert.

Ebenso kann man das Nitrat mit Natriumkarbonatlösung versetzen, worauf basisches Nickelkarbonat ausfällt, dessen Zusammensetzung nach vierstündigem Trocknen bei 90° *F. Thoren*[1]) zu $2\,NiCO_3 \cdot 3\,Ni(OH)_2 \cdot 11{,}7\,H_2O$ bestimmt hat. Nach dem Pulverisieren wird das basische Karbonat in gleicher Weise ausgewaschen und wie das Oxyd weiterverarbeitet.

Nach einem Verfahren der *I.G.Farbenindustrie*[2]) fällt man aus wässerigen Nickelnitratlösungen mit 25prozentigem Ammoniak Nickelhydroxyd aus, behandelt den dekantierten schleimigen hellgrünen Niederschlag zwecks besserer Körnung 4 Stunden bei 70° mit einem kräftigen Luft-

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **163**, 367 (1927). [2]) F. P. 621 434; E. P. 255 884.

strom, filtriert, wäscht auf Elektrolytfreiheit aus und trocknet bei 100°. Das Produkt wird nunmehr zu einem mikrokristallinen Mehl vermahlen, im Wasserstoffstrom bei 130° völlig getrocknet, bei 550° während 5 bis 6 Stunden reduziert und im Stickstoffstrom abgekühlt. Das erhaltene Nickel ist nicht pyrophor und kann bei gutem Verschluß oder unter Pyridin oder Dekahydronaphthalin unverändert aufbewahrt werden. Ein noch wertvolleres Produkt soll erhalten werden, wenn in die Nickelnitratlösung bei 70° Sodalösung eingetropft wird, wobei ein dickflockiger schwarzer Niederschlag ausfällt, dessen Weiterverarbeitung wie oben erfolgt. Der auf diesen Wegen hergestellte Katalysator soll sich sehr gut für katalytische Hydrierungen aromatischer Körper eignen.

Ob die in diesen Patenten angegebene Reduktionstemperatur von 550° nicht besser auf 270° erniedrigt würde, sei dahingestellt, da nachgewiesen ist, daß bei niedriger Temperatur reduziertes Nickel bedeutend oberflächenaktiver ist.

Bei der Reduktion von Nickeloxyden im Temperaturintervall von 250—300° wird ein äußerst pyrophores Metall erhalten, da aktives Nickel pro Kubikzentimeter bis zu 18 ccm Wasserstoff oberflächlich okkludiert, der sich bei Berührung mit Luft sofort entzündet und gleichzeitig eine Oyxdation des Metalles bedingt. In den weitaus meisten Fällen, besonders bei Reaktionen in der Gasphase, empfiehlt es sich daher, die Reduktion des Oxydes in der gleichen Apparatur vor Versuchsbeginn durchzuführen und daselbst in einer Wasserstoffatmosphäre stehenzulassen; nur wo dies unmöglich ist, läßt man das reduzierte Metall in einer CO_2- oder N_2-Atmosphäre erkalten und bewahrt es gut verschlossen auf.

Die pyrophoren Eigenschaften werden gleichfalls durch Aufbewahren unter Wasser oder organischen Flüssigkeiten vernichtet, diese Methode empfiehlt sich nach *A. Brochet*[1]) jedoch nicht, da der Katalysator hierbei leicht seine Aktivität verliert oder zumindest vermindert.

Die Aktivität steht mit den pyrophoren Eigenschaften des Katalysators in keiner Beziehung, so daß ein in einer Stickstoffatmosphäre abgekühltes Produkt in gleicher Weise wertvoll ist. Die Pyrophorität gibt nur bei der Herstellung des Nickels einen Anhalt über den Fortschritt der Reduktion. So können die pyrophoren Eigenschaften eines unter Kohlensäure abgekühlten Produktes ohne weiteres durch nochmaliges Erhitzen im Wasserstoffstrom wiedergewonnen werden, ebenso ist nichtpyrophores Nickel in gleicher Weise durch lokale Erhitzung eines Teilchens verglühbar.

Die Adsorption des Wasserstoffs am Metall erfolgt nach Untersuchungen von *B. Foresti*[2]) molekular. Bei einer atomaren Aufnahme müßte die Adsorptionswärme einen negativen Wert besitzen, nach kalorimetrischen

[1]) Compt. rend. de l'Acad. des sciences **175**, 1073 (1924).
[2]) Gazz. chim. ital. **53**, 487 (1923).

Messungen werden jedoch auf 1 g Mol Wasserstoff durchschnittlich 11,44 K entwickelt.

Die Okklusion von Wasserstoff kann nach *C. G. Müller*[1]) auch vermieden werden, wenn die Ausfällung aus der Lösung des Nickelsalzes mit Soda, der Borax zugefügt ist, erfolgt. Der Katalysator ist nicht pyrophor, völlig luftbeständig und bewirkt bereits bei 180° die katalytische Hydrierung von Fetten.

Bei der Herstellung von Nickelkatalysatoren aus deren Sulfat muß unbedingt jedes Verbleiben von auch nur Spuren Sulfat peinlichst vermieden werden, so daß dieser Weg im allgemeinen für die Praxis nicht in Frage kommt. Dennoch finden sich auch hierüber Literatur und Vorschriften, die bei genauer Einhaltung der Bedingungen, wenn auch umständlicher und zeitraubender, zum Ziel führen. So läßt *C. Ellis*[2]) auf siedende wässerige Lösungen von Nickelsulfat durch Ameisensäure neutralisiertes Natriumformiat einwirken, konzentriert die Lösung bis zu einer Stärke von 37° Be, filtriert den Niederschlag von Nickelformiat, kristallisiert aus Wasser bis auf Sulfatfreiheit um und trocknet bei 100—105°, worauf das Formiat der Reduktion unterworfen werden kann. Diesem Verfahren sehr ähnlich ist auch die Vorschrift von *C. F. van Duin*[3]), nach der das Nickel zunächst als Oxalat gefällt und dann in gleicher Weise weiterbehandelt wird.

Neben diesen Verfahren der Herstellung von Oxyden und darauffolgende schonende Reduktion zu hochaktivem Metall ist es auch möglich, Nickel mit hochaktiven Oberflächen aus dessen Legierungen zu gewinnen, wenn als Legierungskomponente nach *M. Raney* Aluminium[4]) oder Silizium[5]) oder Leichtmetalle, wie Natrium oder Kalzium[6]) verwendet und diese darauf durch Wasser und Alkali herausgelöst werden. Der Nachteil des Verfahrens beruht auf den hohen Kosten der Legierungen und der Unverwendbarkeit der Salze der Legierungskomponente. Eine weitere Voraussetzung ist feinstes Pulvern der Legierung, was hochwertige Pulverisierungsanlagen erfordert, da andernfalls die Zersetzung nicht vollständig im Innern ist und der Kontakt mit inerten Fremdstoffen zuungunsten seiner Oberflächengröße belastet wird.

Kompaktes Nickel in Form von Drehspänen oder als Pulver besitzt infolge seiner geringen Oberflächenwirkung kaum katalytische Aktivität, sie läßt sich jedoch steigern durch Aufrauhung mit chemischen Agenzien oder anodische Oxydation[7]) in einer 5prozentigen Sodalösung mit Nickel-

[1]) F. P. 520 180. [2]) A. P. 1 452 478.
[3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 381 (1927).
[4]) A. P. 1 628 190. [5]) Can. P. 266 469.
[6]) *I. G. Farbenindustrie* E. P. 282 112.
[7]) Journ. Soc. Chem. Ind. **42**, T. 219 (1923).

blech als Kathode, wodurch die Oxydschicht derart fest wird, daß sie selbst mechanischen Angriffen widersteht.

Da bei Fällungen des Nickels aus technischen Lösungen der entstandene Niederschlag oft kolloiden Charakter besitzt und Verunreinigungen, insbesondere Sulfate, nur sehr schwer und zeitraubend entfernbar sind, sei daher auch das von *S. Iki*[1]) beschriebene Verfahren der elektrolytischen Herstellung von reinstem Hydroxyd aus Reinnickelblech näher angeführt. Nach dieser Methode erhält man auf einfachem und billigem Wege ein absolut sulfatfreies Material, das nach Reduktion einen hochaktiven Katalysator für Hydrierungen darstellt.

In 0,1 bis 0,05-n-Lösungen von Natron- oder Kalilauge, Soda oder Pottasche werden Reinnickelbleche, die durch Diaphragmen abgetrennt sind, elektrolysiert, worauf an der Anode zunächst grünes Nickelohydroxyd entsteht, das allmählich zu schwarzem, festhaftendem Nickelihydroxyd oxydiert wird. Durch Zusatz geringer Mengen Alkohol (10 ccm auf 1 Liter Elektrolyt) wird diese Oxydation verhindert und das primäre Nickelohydroxyd kann von der Anode leicht abgelöst werden. Die notwendige Spannung beträgt 4—7 Volt bei einer Stromdichte von 0,01 Amp./qcm.

Vorschläge, metallisches Nickel aus der Zersetzung von Nickelkarbonyl bei höherer Temperatur zu gewinnen, haben zu keinen positiven Ergebnissen geführt, da das anfallende Metall nur geringe Oberflächenaktivität besitzt.

Zusammenfassend sei gesagt, daß für Laboratoriumsarbeiten sich am besten aus Formiat und Oxalat durch Zersetzung bei 250° hergestelltes Nickel eignet. Dem schließt sich die Darstellung aus Hydroxyd, Karbonat und Oxyd bei einer Reduktionstemperatur von 270—300° an, während die sonstigen Methoden nur schwächer aktive Katalysatoren zu bilden vermögen. Für den Großbetrieb eignet sich, falls der Katalysator nicht auf Träger aufgebracht wird, ebenfalls pulverförmiger Kontakt am besten, falls letzteres unmöglich ist, kommt die Anwendung von anodisch oxydierten und darauf reduzierten Nickeldrehspänen in Betracht.

Die technische Herstellung der Kontakte erfolgt durch Abrösten des Nitrates oder Trocknung des Hydroxyds oder Karbonates in der Drehtrommel oder anderen luftdicht geschlossenen Apparaten[2]), wobei durch Kratzer ein Festbacken der Masse vermieden wird, die Heizung erfolgt mit Gas oder elektrisch. Die Reduktion kann in der gleichen Apparatur vorgenommen werden, wobei jedoch zu beachten ist, daß selbst geringe Spuren von Schwefel Vergiftung hervorrufen, die Reduktion daher vorteilhaft mit sorgfältig gereinigtem Gas oder mit Elektrolytwasserstoff

[1]) Ind. Engin. Chem. **20**, 472 (1928).

[2]) Vgl. auch *H. Lasse*, Holl. P. 5572; *Vegetable Oil Securities Comp.*, Pittsburg A. P. 1 467 397.

vorgenommen wird, wenn eine Reduktion im Kontaktapparat unmöglich ist. Das Abkühlen und Aufbewahren des Katalysators hat zwecks Verhinderung von Oxydation in einer inerten Gasatmosphäre (CO_2) zu erfolgen.

Ob die Aktivität der Nickelkatalysatoren für Hydrierungen auf der Gegenwart von metallischem Nickel oder Oxyden desselben beruht, sei dahingestellt und auf die diesbezügliche Literatur[1]) verwiesen.

13. Kobalt.

Im allgemeinen gelten die unter Nickel angeführten Darstellungsmethoden auch für Kobalt, dessen Oxyd jedoch erst bei etwa 400° reduzierbar ist. Die Verwendungsmöglichkeit des Kobalts ist bedeutend geringer als die des Nickels, da dessen Hydrierungsfähigkeit weniger stark ausgeprägt ist und die Aktivität schneller abnimmt; immerhin besitzt es gewisse Vorteile als Zusatz zu Mehrstoffkatalysatoren bei schonenden Dehydrierungen. Näheres findet sich unter den einzelnen Kapiteln.

14. Eisen.

Eisen besitzt gegenüber Nickel ebenfalls den Nachteil, erst oberhalb von 400° aus seinen Oxyden herstellbar zu sein. Die Reduktion verläuft auch bei dieser Temperatur nur langsam. Das erhaltene Metall bildet ein leichtes pyrophores Pulver von tiefschwarzer Färbung; Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 550—650° ergibt ein graues Metallpulver von nur geringer Aktivität. Durch mikrophotographische Aufnahmen haben *R. Wright* und *R. C. Smith*[2]) dies bestätigt und gezeigt, daß bei Eisen, Silber, Kupfer, Platin und Palladium durch Erhitzen auf Temperaturen von 650° ein Sintern der Oberfläche eintritt, womit naturgemäß ein Rückgang der aktiven Oberflächenatome verbunden sein muß.

Die Herstellung der Eisenkontakte ähnelt denen des Nickels. So erhält man einen guten Eisenkatalysator[3]), indem Eisennitratlösung zunächst mit geringen Mengen Silbernitrat versetzt wird, um etwa vorhandene Chloride auszufällen, die klar filtrierte Lösung wird zur Trocken eingedampft, abgeröstet, das Oxyd zwecks Entfernung etwaiger Sulfate ausgewaschen und darauf bei 400° reduziert. Die I. G. Farbenindustrie[4]) stellt einen wirksamen Eisenkatalysator durch thermische Zersetzung von Eisenpentakarbonyl $Fe(CO)_5$ her.

[1]) *Bradford* und *Erdmann* (Journ. prakt. Chem. **91**, 469, 503 [1915]) und *Willstätter* und *Waldschmidt* (Ber. **54**, 131, 1921) führen die Aktivität von Nickelkatalysatoren auf die Gegenwart geringer Mengen von Sauerstoff zurück; *Sabatier* (Die Katalyse in der organischen Chemie) und *Velber* (Ber. **57**, 136 [1924]) haben jedoch nachgewiesen, daß völlig reines Nickel ebenfalls hohe katalytische Aktivität besitzt.
[2]) Journ. chem. Soc. London **119**, 1683 (1921).
[3]) E. P. 159 960.
[4]) E. P. 267 554.

15. Platin.

Von den Metallen der Platingruppe ist Platin selbst der wichtigste Katalysator, insbesondere für katalytische Wasserstoffanlagerungen und Oxydationen. Es findet Anwendung zunächst in kompakter Metallform, und zwar zwecks Erzielung großer Oberflächen vornehmlich als Draht oder Drahtgewebe. Über das Gewicht und die Oberflächengröße verschiedenster Platingewebe gibt folgende Tabelle von *A. A. Campbell*[1]) guten Aufschluß:

Maschenzahl pro Sq. In.	Draht-durchmesser In.	Platin-oberfläche pro Sq. In.	Platin-gewebe pro Sq. In.	Luft-zwischenraum pro Sq. In.
80	0,0026	1,3873	0,33815	0,6272
80	0,0030	1,5841	0,46592	0,5774
100	0,0026	1,6951	0,42268	0,5676
120	0,0020	1,4748	0,29863	0,5715
150	0,0015	1,4821	0,21009	0,5990
150	0,0020	1,9573	0,27329	0,4886

In den weitaus meisten Fällen wird Platin jedoch mit großoberflächiger Struktur, und zwar als Platinschwamm oder besser als Platinschwarz in Anwendung gebracht. Schwammförmiges Platin erhält man durch Glühen von platinchlorwasserstoffsaurem Ammonium, wobei ein graues, feinverteiltes Metallpulver zurückbleibt.

Die Darstellung von Platinschwarz erfolgt durch Reduktion von Platinchlorwasserstoffsäure in alkalischer Lösung durch Natriumtartrat, Natriumformiat, Alkohol, Hydrazinhydrat, Glukose oder Glyzerin. Meist arbeitet man nach dem Verfahren von *O. Loew*[2]): 50 g Platinchlorwasserstoffsäure werden in wenig Wasser zu 50—60 ccm gelöst, mit 70 ccm 40 bis 45prozentigem Formaldehyd gemischt und darauf unter guter Kühlung 100 g 50prozentige Ätznatronlösung zugefügt. Nach 12 Stunden wird filtriert, mehrere Stunden stehen gelassen und dann bis auf Chlorfreiheit ausgewaschen. Die feuchte, schwammige Masse wird über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd getrocknet.

Feulgen[3]) hat diese Methode folgendermaßen abgeändert: Zu 10 ccm einer 5prozentigen Platinchloridlösung läßt man nach Zusatz von 7 ccm Formalin unter guter Kühlung allmählich 10 ccm 50prozentige Natronlauge zutropfen. Nach einhalbstündigem Stehen und darauffolgendem einviertelstündigem Erwärmen auf 55° wird das Gemisch kräftig geschüttelt, um den Niederschlag großflockiger werden zu lassen, letzterer dekantiert, mit Essigsäure kräftig ausgeschüttelt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Platinschwarz ist von außerordentlich fein-

[1]) Ind. Engin. Chem. **11**, 468 (1919). [2]) Ber. **23**, 289 (1890).
[3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **54**, 360 (1921).

kapillarer Oberfläche und ist, um die Aktivität zu erhalten, bei längerem Stehen in einer inerten Atmosphäre aufzubewahren.

Ein sehr wirksames Platinpräparat stellte *Adams* mit seinen Mitarbeitern[1]) auf folgendem Wege her: Eine Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure (entsprechend 1 g Platin) wird mit 20 g Natriumnitrat unter Rühren erwärmt, bis nach Verdampfen des Wassers die Masse gut durchgeschmolzen ist und nach Temperaturansteigung auf 300—320° bis zur Beendigung der Entwicklung von Stickoxyden weiter erhitzt. Durch Auslaugen der Schmelze erhält man einen hochaktiven Rückstand von der Zusammensetzung $PtO_2 \cdot H_2O$, dessen Wirksamkeit nach Angaben der Verfasser sämtlichen nach anderen Methoden hergestellten Präparaten überlegen sein soll.

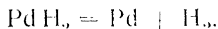
Alle oberflächenaktiven Platinkontakte erfahren bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen von etwa 400° an eine Schwächung ihrer Aktivität, die bei 500° bereits eine völlige Inaktivierung zur Folge hat.[2])

Ferner wird Platin in geringem Maße auch als Kolloid[3]) angewandt. Zu diesem Zwecke wird Platinchlorwasserstoffsäure in verdünnter wässeriger Lösung in Gegenwart von Schutzkolloiden, wie Gelatine, Gummiarabikum und anderen mit Hydrazinhydrat[4]) oder sonstigen Reduktionsmitteln reduziert. Technische Bedeutung kommt diesen kolloiden Platinlösungen infolge ihres hohen Preises kaum zu, bei wissenschaftlichen Untersuchungen können sie jedoch vortreffliche Dienste leisten, es sei daher nur auf die diesbezügliche Literatur verwiesen.[5])

16. Palladium.

Palladium, meist als Schwamm oder Palladiumschwarz angewandt, dient infolge seines hohen Adsorptionsvermögens für Wasserstoff — 1 Volumen Palladium adsorbiert bis zu 900 Volumina Wasserstoff — in besonderen Fällen für Hydrierungen, ferner auch als Polymerisations-, Zersetzungs- und Spaltungskatalysator.

Die Wasserstoffbindung des Palladiums ist nicht eine rein adsorptive, sondern es entstehen zum Teil Hydride, so wird bei gewöhnlicher Temperatur das labile Hydrid PdH_2 angenommen, das mit Wasserstoff und Palladium im Gleichgewicht steht:



$$PdH_2 = Pd + H_2.$$

Für das Temperaturgebiet von 80—180° haben *L. J. Gillespie* und *F. P. Hall*[6]) auch die Existenz des Hydrides Pd_4H_2 sehr wahrscheinlich gemacht.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1397 (1922); **45**, 2171 (1923).
[2]) *Vavon*, Compt. rend. de l'Acad. des sciences **158**, 409 (1914).
[3]) *Paal* und *Amberger*, D. R. P. 346 949. [4]) Ann. **427**, 268 (1922).
[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1207 (1926).
[6]) D. R. PP. 326 655, 342 212; A. PP. 1 392 849, 1 419 986.

17. Osmium, Iridium, Ruthenium und Rhodium

haben, wenn auch in nur geringem Umfange, ebenfalls als Hydrierungs-, Oxydations- und Zersetzungskatalysatoren Anwendung gefunden, meist in Form von Edelmetallschwamm oder -schwarz. So eignen sich nach *Zelinsky*[1]) sämtliche Edelmetalle in dem Temperaturbereich von 100 bis 180° als Hydrogenisationskatalysatoren; die *Gesellschaft für nautische Instrumente*[2]) hat sich z. B. den Ersatz von Platinkatalysatoren durch Legierungen aus Platin-Ruthenium schützen lassen.

Vergleichende Untersuchungen über die katalytische Wirkung der Metalle der Platingruppe stammen von *G. R. Levi* und *R. Haardt.*[3]) Als Schwarz angewendet, besitzen sie eine Teilchengröße, die mit der von kolloiden Metallen vergleichbar ist; es wurden röntgengraphisch folgende Größen ermittelt: Pt 4,80—11,27 $\mu\mu$, Pd 4,98—11,10 $\mu\mu$, Rh 2,20 $\mu\mu$, Ir 1,6 $\mu\mu$, Ru 1,92—3,61 $\mu\mu$, Os 1,70—2,70 $\mu\mu$. Eingehendere Untersuchungen an Platin ergaben ferner je nach der Herstellungsart folgende Teilchengrößen: Platinschwarz von *Heraeus* 6,93 $\mu\mu$, Platinschwarz aus saurer Lösung in der Wärme mittels Aluminiumspänen ausgefällt 5,28 $\mu\mu$, desgleichen aus 5prozentiger neutraler Lösung in der Kälte 4,8 $\mu\mu$, Platinschwamm aus platinchlorwasserstoffsaurem Ammonium 11,27 $\mu\mu$, desgleichen jedoch nach Wiedererwärmen auf 250° 9,00 $\mu\mu$.

18. Silber, Gold.

Diese Metalle finden meist als Legierungen mit Schwermetallen oder pulversiert Anwendung für Oxydationen. Einen sehr wirksamen Silberkontakt erhält man nach *Piccard*[4]), indem in eine Lösung von Chromoazetat in Überchlorsäure eine Silberperchloratlösung eingetropft wird, worauf das reduzierte Silber sich als Pulver von äußerst feiner Oberflächenstruktur abscheidet und nach Auswaschen und Trocknen einen sehr wirksamen Katalysator darstellt. Die Reduktion von Silberoxyd verläuft bereits bei 250°. Nachteilig wirkt bei Silber zumeist die Kurzlebigkeit des Kontaktes, wie aus der Besprechung der Oxydationskatalysen ersichtlich ist. Für Gold liegen die Verhältnisse ähnlich.

19. Leichtmetalle.

Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium und Aluminium finden schon infolge ihrer Luftempfindlichkeit und ihres relativ niedrigen Schmelzpunktes in der organisch-katalytischen Chemie nur geringe Anwendung, in einzelnen Fällen dienen sie als Aktivatoren oder bewirken Polymerisationen und katalytische Zusetzungen.

1) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **58**, 1298 (1925). 2) D. R. P. 418 868.
3) Acti R. Accad. dei Lincei, Roma **3**, 91, 215 (1926).
4) Helv. chim. acta **6**, 1044 (1923).

20. Zink.

Zinkspäne eignen sich als Katalysatoren für Dehydratationen und Kondensationsreaktionen.

21. Zinn.

Einen hochaktiven Zinnkontakt erhält man nach *O. W. Brown* und *C. O. Henke*[1]), indem aus Zinnchlorürlösung mit Natriumkarbonat zunächst $Sn(OH)_2$ ausgefällt, dieses oxydiert und darauf bei 275—300° reduziert wird.

22. Blei.

Aktives Blei ist ein wirksamer Reduktionskatalysator, z. B. für die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin, es wird dargestellt[2]) durch Abrösten von $PbCO_3$ oder $Pb(NO_3)_2$ bei 430° zu Mennige, Überführen bei 600° in PbO und Reduktion dieses Oxydes bei 300°. Man erhält auf diesem Wege ein graues, metallunähnliches Pulver von hoher Aktivität.

23. Kupfer.

Metallisches Kupfer in Form von Blechen, Draht oder Drahtgeweben wird oft mit Vorteil zu Oxydationsreaktionen verwendet. Zwecks Aktivierung und Oberflächenvergrößerung kann dieses kompakte Material noch z. B. nach *A. A. Backhaus*[3]) mit Essigsäure in Sauerstoffatmosphäre behandelt und das gebildete Azetat mit Wasserstoff reduziert werden, oder man verwendet nach *R. D. Lance*[4]) als Grundlage Eisenblech, das elektrolytisch stark verkupfert, darauf mit Ammoniak und Luft oxydiert, erhitzt und reduziert wird. Nach *D. A. Legg* und *M. A. Adam*[5]) erhält man einen guten Kupferkatalysator für Dehydrogenisationen aus geschmolzenem und darauf reduziertem Kupferoxyd.

Die Reduktion von Kupferoxyd mit Wasserstoff beginnt langsam bei 150° und verläuft bei 200° bereits stürmisch[6]), so daß die Gasgeschwindigkeit genau kontrolliert werden muß. Gebildetes Kupfer wirkt dabei als Autokatalysator[7]), die Reduktion geht stets an der Grenzfläche Cu—CuO vor sich. Bei zu lebhafter Reaktion geht die Reduktion unter Erglühen vonstatten und liefert dichtes, hellrotes Metall, während oberflächenaktives, bei 180—200° hergestelltes Kupfer violette Färbung besitzt. Für einzelne Reaktionen genügt auch technische Kupferbronze, ein feinkörniges Pulver von rotvioletter Färbung, das jedoch durch gründliches Auswaschen mit Petroläther oder anderen Lösungsmitteln von seinen Fett- und Ölbestandteilen gereinigt werden muß.

[1]) Journ. phys. Chem. **27**, 739 (1923).
[2]) *F. A. Madenwald*, *C. O. Henke* und *O. W. Brown*, Journ. phys. Chem. **31**, 862 (1927). [3]) A. P. 1 375 345. [4]) E. P. 527 401. [5]) E. P. 166 249.
[6]) *R. N. Pease* und *W. S. Taylor*, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2179 (1921).
[7]) *H. A. Jones* und *H. S. Taylor*, Journ. Phys. Chem. **27**, 623 (1923).

Die Herstellung eines hochaktiven Pulverkontaktes kann durch Zersetzung des Oxalates oder Formiates in reduzierender Atmosphäre bei 180—200° oder durch Reduktion des Karbonats, Oxyds oder Hydroxyds bei der gleichen Temperatur erfolgen. Erwähnt seien die Untersuchungen von *T. Hara*[1]) über die besonderen Wirkungen der nach verschiedenen Methoden hergestellten Kontakte. Der Verfasser stellte Kupferkatalysatoren auf folgende drei Arten her:

1. $CuSO_4$ mit äquivalenter Menge Na(OH) gefällt, Hydroxyd bei 100° getrocknet und 220° reduziert. Enthält geringe Mengen basischen Kupfersulfates;
2. desgleichen, jedoch mit Überschuß von NaOH gefällt;
3. Abrösten von $Cu(NO_3)_2$ und Reduzieren des Oxyds bei 220°.

Der nach 1. hergestellte Katalysator eignet sich besonders zur Dehydrogenisation sekundärer Alkohole unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen; 2. zur Dehydrogenisierung von sekundären Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen; 3. Katalysator für beide Verwendungsarten, besonders geeignet zur Überführung der Alkohole der Zyklohexanreihe in die entsprechenden Ketone.

Nachteilig ist bei diesen sämtlichen Kupferkontakten die Selbstvergiftung[2]) und der baldige Abfall der Aktivität, die von *W. G. Palmer*[3]) auf Adsorption von Wasserstoff zurückgeführt wird.

24.

Anschließend sei eine Zusammenstellung der für die einzelnen Metalle notwendigen Reduktionstemperaturen gegeben:

Nickel . .	270°	Zinn . . .	275°
Kobalt . .	400°	Blei . . .	300°
Eisen . .	400°	Kupfer . .	180°
Silber . .	250°		

Die Adsorptionsfähigkeit für Wasserstoff auf die Volumeneinheit an aktivem Metall ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Nickel . . .	18	Palladium .	950
Kobalt . . .	150	Gold	46
Eisen . . .	20	Kupfer . . .	4
Platin . . .	120		

[1]) Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto A **9**, 405 (1926).
[2]) *F. H. Constable*, Journ. chem. Soc. London **1927**, 2995.
[3]) Proc. Royal Soc. London A **98**, 13 (1920); A **99**, 412 (1921); A **101**, 175 (1922).

25. Kohlenstoff.

Kohlenstoff findet in sämtlichen porösen Modifikationen, insbesondere als Blut-, Holz-, Kokosnuß-, Zucker- und Faulbaumkohle Verwendung; die Wirkung beruht auf der hohen Porosität, daher werden diese Kohlen immer mehr von der noch oberflächenaktiveren aktiven Kohle verdrängt. Daneben finden diese Kohlen ausgedehnte Verwendung als Trägersubstanzen für die mannigfachsten Katalysatoren.

26. Aktive Kohle.

Aktive Kohle ist eine sehr feinporige und damit großoberflächige kapillaraktive Art des Kohlenstoffs, deren Form sie zu den verschiedensten Verwendungsmöglichkeiten befähigt. Sie dient neben rein adsorptiven Reaktionen aus dem gleichen Grunde als Katalysator oder auch Kontaktträger. Während früher bereits Tierkohle zu den gleichen Zwecken Anwendung fand, ist diese seit Kriegsbeginn zu dem größten Teil durch vegetabilische oder Mineralkohlen verdrängt worden, da letztere infolge ihrer chemischen und physikalischen Vorbehandlung ein aktiveres Produkt liefern.

Das grundlegende Verfahren der Aktivierung und Herstellung aktiver Kohlen aus pflanzlichem Material in einem einzigen Arbeitsgang hat der *Aussiger Verein*[1]) geschaffen. Hiernach wird Holz in der Hitze mit Zinkchlorid behandelt, wobei das Zinkchlorid den aktivierenden Bestandteil bildet. Letzteres kann nach den Untersuchungen verschiedener Werke auch durch Phosphorsäure oder desssen Verbindungen[2]) (wodurch die erhaltene Kohle ihrer pyrophoren Eigenschaften[3]) beraubt wird), Erdalkalien, Ätzalkalien[4]), Karbonate[5]) oder überhitzten Wasserdampf ersetzt werden.

Die augenblickliche technische Darstellung erfolgt von der *Carbo-Union* (*I. G. Farbenindustrie, Lurgi-Frankfurt, Metallbank-Frankfurt und Aussiger Verein*), jedoch immer noch fast ausschließlich nach dem Zinkchloridverfahren, die der *Noritgesellschaft-Amsterdam*[6]) nach dem Gasaktivierungs-(Wasserdampf-) Verfahren.

Dennoch sind eine außerordentlich große Anzahl anderer Methoden noch ausgearbeitet worden, die kurz gestreift werden sollen. *C. Rademacher & Co.*[7]) schlagen vor, anstatt reiner Chlorzinklösung ein Gemisch von Zink- und Kalziumchlorid anzuwenden. Weitere Aktivierungsmittel sind Kaliumazetat[8]), Nitrate und Sulfate[9]), Kaolin[10]) und andere. Eine

[1]) D. R. P. 290 656. [2]) D. R. P. 371 691.
[3]) D. R. P. 374 208. [4]) D. R. P. 310 022.
[5]) D. R. P. 386 519. [6]) D. R. PP. 136 792, 412 508, 427 526, 438 817.
[7]) D. R. P. 407 368. [8]) D. R. P. 405 377.
[9]) D. R. PP. 400 461, 405 312, 438 670, 439 114. [10]) D. R. P. 213 828.

gute Zusammenstellung sämtlicher in Deutschland patentierten Verfahren zur Darstellung von aktiven Kohlen aus pflanzlicher oder Mineralkohle geben *A. Bräuer* und *J. Reitstötter*[1]), aus der alles weitere ersichtlich ist und die daher im folgenden auszugsweise angeführt sei.

1. Verkohlung von Holz.

a) Imprägnier-Aktivierungsverfahren.

Lfde. Nr.	Patent-Nr.	Patentinhaber	Verfahren	
1	39 566	*E. Bohling & G. O. Heine*	Unter Imprägnierung mit	$MgCl_2$-Lauge
2	44 534	*Diebl & Mensik*		$BaCO_3$ oder $Mg(OH)_2$
3	86 227	*N. Iseli*		$MgCl_2$-Lauge + $MgCO_3$
4	275 973	*C. G. Hanhart*	$MgCl_2$ oder $CaCl_2$	
5	290 656	*Aussig. Verein*	Unter Zusatz von	$ZnCl_2$
6	288 035	*Metallbank*		ebenso; Verwendung von Hartholz
7	338 852	*B. A. S. F.*		Al- oder NH_4-Chloriden
8	371 691	*Höchst*		H_3PO_4
9	407 368	*C. Rademacher & Co.*		Gemischen von $ZnCl_2$ und $CaCl_2$
10	405 377	*Mineralchem. G. m. b. H.*		Kaliumazetat
11 12	400 461 405 311	*B. A. S. F.*	Verkohltes Gut gleichzeitig aktiviert mit	Sulfaten, insbesondere Alkalisulfaten Nitraten
13	408 926	*Höchst*		H_3PO_4 oder H_3PO_4 abspaltenden Stoffen
14	438 670 339 114	*I. G. Farben*		Bisulfat unter gleichzeitiger Gewinnung von Na_2S Bisulfat-Ammonsulfatgemischen
15	374 208	*Bayer*	Verminderung der Entzündlichkeit durch H_3PO_4	

b) Gasaktivierung.

Lfde. Nr.	Patent-Nr.	Patentinhaber	Verfahren
16	136 792	*R. Ostreyko*	In überhitztem H_2O-Dampf oder inerten Gasen
17	252 640	*O. Molenda u. J. Wunsch*	In Cl_2-Atmosphäre
18	307 761	*Bayer*	Erhöhung der Adsorptionskraft durch Nachglühen oberhalb 400°
19 20	412 508 438 817	*J. N. A. Sauer*	Aktivierung mit H_2O-Dampf in der Schwebe

2. Behandlung von Torf und Kohlen.

a) Imprägnierung-Aktivierung.

Lfde. Nr.	Patent-Nr.	Patentinhaber	Verfahren	
21 22	309 221 386 519	*Rhenania* (M.)	Holzkohle geglüht mit	Pottasche bei etwa 1000°
23	310 622	*Chem. Werke Carbon*		Erdalkalisulfat

[1]) Ztschr. f. angew. Chem. **41**, 536 (1928).

Lfde. Nr.	Patent-Nr.	Patentinhaber	Verfahren
24	267 346	*J. v. Kruszewsky*	Torf nach Vorbehandlung mit Alkalien trocken destilliert
25	44 063	*P. Degener*	Alkalischer Auszug von Braunkohle usw. eindampfen und glühen,
26	307 053	*W. Eberlein*	mit unverkohlbaren Trägern erhitzt
27	350 260		
28	248 571	*A. Lotz*	Vorbehandlung von Kohle mit Säure und Alkali
29	310 022	*Chem. Werke Carbon*	Mineralkohlen mit geschmolzenem Ätzalkali
30	378 805	*Bayer*	Fäden aus gemahlener Kohle und Imprägnierungsmitteln verkohlt
31	389 561	*B. A. S. F.*	Braunkohle unter Zusatz von Ameisen- oder Oxalsäure erhitzt
32	425 261	*E. Hene*	Aktivierung mit Sulfaten
33	433 524	*E. Berl*	Primäre Extraktion mit hydr. Naphthalinen u. sek. Glühung mit Kaliverbindungen
34	441 953		Verminderung der Entzündlichkeit durch Zinkverbindungen, Glyzerin und dgl.
		b) Gasaktivierung.	
35	250 741	*A. Lotz*	Erhitzung erdiger Braunkohle bis 1200° unter Luftabschluß
36	310 021	*Chem. Werke Carbon*	Mineralkohlen bei Rotglut mit überhitztem Dampf behandelt
37	406 554	*Burt, Boulton & Haywood Ltd.*	Aktivierung mit Wasserstoff
38	411 518	*E. R. Sutcliffe*	eines Gemisches bituminöser Kohle mit fertiger A-Kohle
39	413 821	*F. Fischer*	Nachglühung verkokten Lignits in nichtoxydierender Atmosphäre

27. Silikagel.

Das Silikagel als die aktive Form der Kieselsäure ist eine amorphe hydratische Form des reinen SiO_2 und infolgedessen chemisch sehr widerstandsfähig. Gegen Säuren ist es bis auf Flußsäure indifferent, von konzentriertem Alkali dagegen wird es unter Alkalisilikatbildung angegriffen. Neben seinen hervorragenden Adsorptionseigenschaften (Wasserdampf) aus der Gas- und flüssigen Phase hat es als wasserentziehendes Mittel, auch als Katalysator bei Veresterungen, Amidierungen, Oxydationen und Reduktionen und infolge seiner Oberflächenwirkungen in besonders hervorragendem Maße als Träger für Katalysatoren Anwendung gefunden, so daß eine nähere Besprechung der Darstellungsmethoden und Eigenschaften begründet erscheint.

Den Anstoß zu den Arbeiten über Silikagel hat die Dissertation von *Patrick*[1]) gegeben, worauf unter dessen Mitarbeit in besonderem Maße

[1]) Dissertation Göttingen 1914.

die *Davison-Chemical Compagny Baltimore* die Verfahren zur Darstellung und Verwendung ausgearbeitet und mit der weiteren Verwertung die „*The Silica Gel Corporation*“ betraut hat. Eine Besprechung sämtlicher — meist patentierter — Darstellungsmethoden wäre jedoch zu umfangreich, es sei daher im folgenden nur eine kurze Zusammenfassung gegeben und am Schluß die Patentliteratur tabellenmäßig zusammengefaßt.[1])

Das wichtigste und vor allem technisch durchgeführte Verfahren der Darstellung von Silikagel ist die Zersetzung löslicher Alkalisilikate durch Säuren oder Salze, das daher im folgenden näher besprochen werden soll; daneben finden sich aber auch Anregungen zur Herstellung des Gels durch Hydrolyse von Siliziumtetrafluorid und -chlorid, Siliziumwasserstoff und Zersetzung von Schlackensand mittels Säuren.[2])

Zusammengefaßt ergibt sich folgendes: Wasserglaslösung von der Dichte 1,20—1,35 wird bei niedriger Temperatur (0°—10°) unter Rühren in verdünnte 5—10prozentige Salzsäure- oder Schwefelsäurelösung eingegossen, worauf darauf zu achten ist, daß das primär entstehende Sol neutrale oder sehr schwach alkalische Reaktion zeigt. Die besten Gele erhält man, wenn das Sol gerade noch alkalisch reagiert.[3])

Patrick[4]) schlägt als Beispiel vor, 43 ccm einer 10prozentigen gut gekühlten Natronwasserglaslösung langsam mit 20 ccm 10prozentiger Salzsäure zu verrühren, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur des Sols nie über 10° ansteigt; nach *Watermann*[5]) gibt man 1250 ccm einer 25prozentigen Wasserglaslösung zu 1650 ccm 5prozentiger Salzsäure. Nach dieser Vorschrift wird ebenfalls ein annähernd neutral reagierendes Sol erhalten. Eine Koagulation von Silikagel aus Wasserglaslösungen kann aber auch durch Salze, wie Natriumbikarbonat[6]), Natriumbisulfat, Natriumbisulfit[7]) oder auch Pyroborate herbeigeführt werden.

Das Sol erstarrt in kurzer Zeit zu einem festen Gel, das zerstoßen, abgepreßt und durch längeres Auswaschen oder Dialysieren von in ihm enthaltenen Elektrolyten bis auf Chlorfreiheit gereinigt wird. Technisch ist dies bei großen zu verarbeitenden Mengen jedoch in einwandfreier Weise nur schwer durchführbar, da besonders Alkali leicht im Gel zurückbleibt. Für Fälle, in denen dieser Alkaligehalt schädliche Eigenschaften zeitigen würde, hat man daher vorgeschlagen, das Gel mit Lösungen von Aluminium- oder Magnesiumchlorid zu versetzen, wodurch unschädliches

---

[1]) Eine gute Übersicht über die Herstellung und physikalischen Eigenschaften von Silikagel geben *O. Ruff* und *P. Mautner*; Ztschr. f. angew. Chem. **40**, 428 (1927).

[2]) Siehe die tabellarische Zusammenstellung.

[3]) *W. A. Patrick*, A. P. 1 520 305. [4]) Dissertation Göttingen 1914.

[5]) Chem. Weekblad **22**, 378 (1925).

[6]) *O. Bielmann*; D. R. P. 320 846; *C. F. Boehringer & Söhne*; Schwz. P. 119 969.

[7]) *A. v. Baerle*; Schwz. P. 93 268.

Aluminium- und Magnesiumhydroxyd und leicht entfernbares Natriumchlorid gebildet wird.[1])

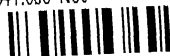
Das reine wasserhaltige Gel wird nun zerkleinert und getrocknet. Vorher kann es zwecks Oberflächenvergrößerung noch mit Alkali, basischen Salzen wie Natriumkarbonat, Natriumsulfit oder Ammoniak[2]) behandelt und nochmals ausgewaschen werden, oder man setzt es hohen Drucken aus.[3]) Die Trocknung, „Aktivierung“ ist ziemlich schwierig, da von deren Ausführung die Eigenschaften des Gels in besonderem Maße abhängig sind. Für Laboratoriummethoden hat es sich als ganz besonders vorteilhaft erwiesen, das Gel zunächst in einem staubfreien Luftstrom bei 100°—120° vorzutrocknen, zwecks Entfernung der letzten Elektrolytreste mit heißem Wasser auszuwaschen und darauf nochmals bei der gleichen Temperatur im Luftstrom endgültig bis auf einen möglichst geringen Wassergehalt einem Trocknungsprozeß zu unterwerfen. Bei dieser Temperatur wird die hohe Porosität des ursprünglichen Gels weitgehend geschont und stabilisiert. Bei der Herstellung von Gel als Katalysatorenträgermaterial ist es aber auch belanglos, den Trockenprozeß bei Temperaturen von 250°—300° vorzunehmen.

Ein besonders aktives Gel erhält man nach dem Verfahren von *Holmes, Sulivan* und *Metcalf*, indem man das Gel aus der Wasserglaslösung durch Metallsalze, Eisen-, Aluminium-, Kalzium- oder Kupferchlorid ausfällt, worauf das Mischgel ausgewaschen und durch längere Behandlung mit einem trockenen Luftstrom auf einen Wassergehalt von 60% herabgetrocknet wird. Das aus $SiO_2 + Me(OH)_{3(2)}$ bestehende Produkt wird nun einer Säurebehandlung unterworfen, um das Metallhydroxyd herauszulösen, und nach gründlichem Auswaschen im Luftstrom bei 140—160° reaktiviert.

Der durchschnittliche Wassergehalt des fertigen Gels beträgt im Durchschnitt 5—8%, im Laboratoriumsmaßstabe kann das Gel sogar bis auf 2% Wassergehalt herabgetrocknet werden. Das Gel ist um so wirksamer, je geringer der Wassergehalt bei gleichem Porenvolumen („freies Porenvolumen“) ist. Da nun der Trocknungsprozeß mit steigender Temperatur das Porenvolumen vermindert, anderseits der Wasserverlust gleichen Schritt hält (das freie Porenvolumen zunimmt), ist demnach das Verfahren das günstigste, das einen Ausgleich zwischen den beiden gegensätzlich gerichteten Komponenten schafft und bei mäßigem Wassergehalt ein möglichst großes Porenvolumen beläßt.

Physikalisch betrachtet, ist Silikagel ein gewöhnlicher fester Körper

[1]) *J. Michael & Co.*; D. R. P. 348 769.
[2]) *I. G. Farbenindustrie A.-G.*; E. P. 262 306.
[3]) *I. G. Farbenindustrie A.-G.*; D. R. P. 427 998



von der Härte 4,5 und einem spezifischen Gewicht von 0,7 (Dichte in Äther dagegen 2,3—2,7), dabei ist es hochporös, wobei die Poren ultramikroskopische Größe besitzen und etwa 40—45% des Gesamtvolumens (Oberfläche auf 1 g Gel etwa 450 qm) betragen.

Die handelsüblichen Körnungen sind etwa Doppelwalnußgröße bis feinste Mahlung, für katalytisch bedingte Reaktionen wird es meist gemahlen, als Katalysatorenträger in erbsengroßen Stücken verwendet.

Übersicht über die Patentliteratur.

Lfde. Nr.	Patentnummer	angemeldet am	Erfinder bzw. Patentinhaber	Erläuterungen
1	D. R. P. 320 846	22. 11. 1916	*O. Bielmann*	Ausfällen des Gels aus Alkalisilikatlösungen mittels CO_2
2	E. P. 136 543	6. 12. 1919	*W. A. Patrick*	Ausfällen aus Alkalisilikatlösungen mittels verdünnter Säuren
3	E. P. 208 656	17. 1. 1923	*W. A. Patrick*	Ausfällen aus Alkalisilikatlösungen mittels verdünnter Säuren
4	F. P. 572 959	26. 9. 1923	*I. G. Farbenindustrie, A.-G.*	desgl.
5	E. P. 270 040	26. 6. 1926	*I. G. Farbenindustrie A.-G.*	Das entstehende Sol muß mindestens 9 g SiO_2 auf 100 ccm Flüssigkeit enthalten, letztere ist auf Neutralität einzustellen
6	Schwz. P. 119 969	20. 10. 1925	*C. F. Boehringer & Söhne*	Ausfällen mit CO_2 und Trocknen des Gels bei 200 bis 500°
7	E. P. 219 352	23. 2. 1923	*P. G. Sommerville*	Hydrolyse von Alkalisilikatlösungen
8	Schwz. P. 93 268	1. 3. 1917	*A. v. Baerle*	Ausfällen des Gels mit $NaHSO_3$ oder $NaHSO_4$
9	F. P. 578 822	6. 2. 1924	*Nationale Benzole Association*	Hydrolyse von Siliziumtetrachlorid
10	E. P. 221 487	15. 8. 1924	*I. G. Farbenindustrie A.-G.*	Aufschließen von Schlackensand mit Säuren, Koagulieren, Waschen und Trocknen
11	E. P. 266 133	22. 2. 1926	*I. G. Farbenindustrie A.-G.*	Aufschließen von Zeolithen mit Säure, Trocknen bei 220°
12	D. R. P. 348 769	23. 2. 1921	*J. Michael & Co.*	Das Gel wird zwecks Entfernung des freien Alkali mit $MgCl_2$ oder $AlCl_3$ behandelt und nochmals ausgewaschen
13	D. R. P. 427 998	5. 10. 1922	*I. G. Farbenindustrie A.-G.*	Das Gel wird hohem Druck ausgesetzt

Lfde. Nr.	Patentnummer		angemeldet am	Erfinder bzw. Patentinhaber	Erläuterungen
14	D. R. P.	428 041	21. 6. 1924	*I. G. Farbenindustrie A.-G.*	Das Gel wird einer mechanischen Behandlung unterworfen
15	E. P.	249 555	19. 3. 1926	*M. Prätorius*	Kneten des Gels mit kolloider SiO_2-Lösung und Trocknen bei 100°—180°
16	E. P. F. P.	250 078 600 944	20. 7. 1925	*Chem. Fabriken vorm. E. Schering*	Trocknen des Gels 6 Tage bei 25°, Nachtrocknen bei 650°
17	E. P.	255 863	16. 7. 1926	*I. G. Farbenindustrie A.-G.*	Zwecks Erhaltung der Feinporigkeit Trocknen bei 120° bis 170°
18	E. P.	254 726	16. 10. 1925	*Ring-Gesellschaft chem. Untersuchungen*	Zersetzung von SiF_4 und Formen des Gels unter Druck
19	E. P.	262 306	19. 6. 1926	*I. G. Farbenindustrie A.-G.*	Zwecks Oberflächenvergrößerung wird das Gel mit Na_2CO_3, $NaOH$, Na_2SO_3, NH_3, organischen Basen usw. behandelt
20	E. P.	263 198	16. 2. 1927		Aus gleichem Grunde beläßt man dem Gel beim Trocknen ein p_H zwischen 7 und 13
21	E. P.	263 199	20. 12. 1926	”	
22	E. P.	263 483	26. 10. 1926		Trocknen des Gels im Drehofen bei 300—600°
23	F. P.	623 191	15. 10. 1926	”	
24	E. P.	271 564	25. 2. 1926	”	Nach der ersten Trocknung nochmaliges Auswaschen, darauf endgültiges Trocknen
25	F. P.	623 911	29. 10. 1926	”	Pressen des Gels zu Platten, Waschen und Trocknen derselben

28. Kieselgur.

Von den natürlich vorkommenden aktiven Formen der Kieselsäure, Kieselgur und Tabaschir, sind katalytische Eigenschaften bisher kaum bekannt geworden, in wenigen Fällen dienen sie nach gründlicher Reinigung jedoch als Katalysatorenträger.

Sämtliche anderen in dieser Reihe nicht angeführten Stoffe werden in Form ihrer chemisch reinen Verbindungen als Katalysatoren verwendet.

29. Mehrstoffkatalysatorensysteme.

In vielen Fällen wendet die Technik nicht reine Einstoffkatalysatoren an, sondern Mehrstoffkontaktsysteme. Diese können je nach dem erwünschten Zweck in mehrere Untergruppen eingeteilt werden, und zwar in

a) Katalysatoren auf Trägern,

b) Katalysatorengemische mit neuen chemischen Eigenschaften,

c) Aktivierte Systeme.

a) Katalysatoren auf Trägern. Das Bestreben, die Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit besser auszunützen, indem sie statt in Pulverform auf inaktives Material niedergeschlagen verwendet werden, führte zur Darstellung der ersten Mehrstoffkatalysatoren. Zu diesem Zwecke werden die Katalysatoren im Entstehungszustand auf festes Material niedergeschlagen, wodurch mengenmäßig bei gleicher wirksamer Oberfläche und damit auch im Preis Ersparnisse erzielt werden können. Ein weiterer Vorteil ist deren größere Handlichkeit, sie lassen auf Siebböden angefüllt eine vertikale Gasbewegung zu, desgleichen leichteres Abtrennen von Flüssigkeiten, größere Durchsatzgeschwindigkeiten, da Aufwirbelung des Kontaktmaterials vermieden wird. Als „Träger" eignen sich sämtliche Stoffe, die sich zu dem Katalysator und Reaktionsgut inert verhalten und sich demnach weder chemisch beeinflussen noch auf die Reaktionsteilnehmer eine Giftwirkung ausüben können, insbesondere Asbest, aktive Kohle, keramische Massen (Biskuitporzellan, Schamotte, Raschigringe), Bimsstein, zur Oberflächenvergrößerung von Pulverkontakten auch Tonerde, Bauxit, Magnesia, Kalk, Kieselgur, Silikagel und andere. Mit letzteren Stoffen gemischt, lassen sich auf folgendem Wege auch feste Kontaktstoffe erzielen.

Das Pulver wird nach dem Verfahren von *Sabatier* und *Mailhe* mit Stärke oder anderen organischen Klebemitteln zu einer zähflüssigen Masse angerührt, letztere geformt und die Formstücken im Luftstrom bei 600° gebrannt, wobei der Klebstoff verbrennt und der Katalysator in ziemlich beständiger Form resultiert.

Zur Herstellung eines Metallkatalysators auf keramischen oder anderen Massen bestehen folgende beiden Wege.

Das gefällte Metallhydroxyd wird breiförmig auf den Träger aufgetragen und dieser darauf nach Trocknen auf dem gewöhnlichen Wege weiterverarbeitet oder man tränkt den Träger mit der Lösung oder Schmelze des Nitrates, Oxalates oder Formiates und verfährt dann ebenfalls nach dem üblichen Gang.

Weitere Einzelheiten seien hierüber nicht ausführlich besprochen, sondern in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt, aus der weitere Einzelheiten ersichtlich sind.

Lfd. Nr.	Patent-Nr.	Patent-Inhaber	Verfahren
1	E. P. 280 939	*Silicagel Corp.*	Das Gel wird mit Metallnitraten imprägniert, entwässert, erhitzt und reduziert
2	E. P. 286 309 Dän. P. 36 275	*Silicagel Corp.*	Imprägnation hochporöser Gele (SiO_2, SnO_2, Wo_2O_3, Al_2O_3) mit katalytisch wirksamen Metallen (Pt, Ag, Ni, Cu, Pd, Fe) Der Silikagelträger wird durch Metallchloride ausgefällt, das gleichzeitig ausgeschiedene Metallhydroxyd darauf im Wasserstoffstrom reduziert
3	D. R. P. 340 993	*H. Schlink & Co. A.-G.*	Auftragen von Metallen auf pulverförmige Silikatträger
4	A. P. 1 577 188 E. P. 208 656	*Silicagel Corp.*	Auftragen von Katalysatoren aus deren kolloiden Lösung auf Silikagel
5	A. P. 1 470 552	*Brown Comp.*	Niederschlagen von Metallen auf aktiven Kohlen
	A. P. 1 497 815	*Brown Comp.*	Mischen von gelatinösem $Ni(OH)_2$ mit einer Natriumsilikatlösung, Ausfällen des Gels durch berechneten Säurezusatz, Abfiltrieren, Kalzinieren und Reduzieren des Niederschlages
6	D. R. P. 428 041	*I. G. Farbenindustrie*	Auftragen von Metallen auf Silikagel durch Tränken mit geeigneten Metallsalzlösungen
7	E. P. 159 508	*W. A. Patrick*	Ausfällen des Gels vermittels Schwermetallsalzen, deren Hydroxyde im Gel verbleiben
8	F. P 609 786	*Compagnie de Produits Chimiques et Électrometallurgiques*	Hydrierungskatalysator, bestehend aus 70 Teilen Kieselgur, 27 Teilen Natrium und 93 Teilen Kalium
9	D. R. P. 317 979 D. R. P. 386 131	*v. Zieren*	Metalle werden auf zylindrische poröse Hohlkörper aus keramischer Masse aufgebracht, nachdem diese mit der Kristallhaut eines anorganischen oder organischen Salzes überzogen sind
10	E. P. 162 038 F. P. 517 898	*C. Ellis*	Tränken von Bimsstein oder Kieselgur mit Metallsalzlösungen von Cu, Ni, Co und darauffolgende Reduktion durch Zusetzungsprodukte hochsiedender Kohlenwasserstoffe
11	A. P. 1 400 203	*A. A. Backhaus*	Niederschlagen von hochporösen Metallen auf Träger

Lfd. Nr.	Patent-Nr.	Patent-Inhaber	Verfahren
12	D. R. P. 354 212 F. P. 532 343 A. P. 1 423 978	*E. Weintraub*	Niederschlagen von Metallen auf Fibrox, einem feinverfilzten Material (A. P. 1 094 352), das aus Siliziumoxykarbid besteht
13	F. P. 618 439	*G. L. E. Patart*	Metallische Katalysatoren werden mit inerten, nicht leitenden Stoffen vermischt und daraus Pastillen, Kugeln oder Perlen geformt. Als Träger dienen Asbest, Silikagel, Magnesiumoxyd oder Aluminiumoxyd. Die Heizung erfolgt mittels elektrischen Stromes als Widerstandsheizung
14	E. P. 255 904	*I. G. Farbenindustrie*	Der Katalysator wird mit dem inerten Träger in Sol- oder Gelform gemischt (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3), getrocknet und reduziert
15	A. P. 1 547 236	*L. H. Reyerson*	Niederschlagen von Metallkatalysatoren auf Oberflächen von inerten Trägern mit ultramikroskopisch großen Poren in Moleküldicke
16	D. R. P. 401 010	*H. Harter* und *J. M. Meyer*	Auftragen von metallischen Hydrierungskatalysatoren auf Schamottemassen
17	F. P. 524 453	*E. E. F. Berger*	Auftragen von Metallen auf kohlenstoffhaltige Substanzen, wie Graphit, Holzkohle, Ruß usw.
18	E. P. 171 391 F. P. 543 283 Schwed. P. 53 894	*E. G. Thorén*	Katalysatoren werden auf Aluminiumgranalien niedergeschlagen. Vorteil der guten Wärmeleitfähigkeit
19	D. R. P. 299 741	*Bremen-Besigheimer Ölfabriken*	Vermischen von organischen Nickelsalzen (Ni-Benzoat) mit Kieselgur und Erhitzen
20	E. P. 164 808	*W. Feldenheimer & W. W. Plowmann*	Auftragen von Nickel auf Ton
21	E. P. 147 578 F. P. 532 265 Ö. P. 85 954 Schweiz. P. 96 473 Holl. P. 6 968	*A. Granichstätter* und *E. Sittig*	Nickelnitrat mit Wasserglaslösung behandeln, Niederschlag nach Trocknen bei 300° reduzieren
22	A. P. 1 375 368	*S. Drucker* und *W. Sieck*	Gefälltes Nickelkarbonat wird mit einem inerten Träger gemischt, getrocknet und mit Wasserstoff reduziert

Lfd. Nr.	Patent-Nr.	Patent-Inhaber	Verfahren
23	F. P. 621 434 E. P. 255 884	*I. G. Farbenindustrie*	Hochaktiver Nickelkatalysator wird erhalten durch Ausfällen von Nikkelhydroxyd mittels Ammoniak aus einer Nickelnitratlösung, in der feinstgepulvertes Silikagel suspendiert ist. Nach Abfiltrieren und Trocknen bei 130° wird mit Wasserstoff bei 550° reduziert. Aufbewahren des Katalysators unter Pyridin oder Dekahydronaphthalin
24	Ö. P. 88 435 Ö. P. 93 481	*G. Schicht A.-G.*	Niederschlagen von Nickelhydroxyd auf Kieselgur, Asbest oder dgl. und Trocknen
25	E. P. 158 906	*B. A. S. F.*	Digerieren von Cu $(OH)_2$ mit Bimsstein und Reduktion bei 200°
26	D. R. P. 342 094 Schweiz. P. 91 857	*E. Merck*	Unter Anwendung von Schutzkolloiden wird Platin auf aktive Kohle kolloid niedergeschlagen
27	D. R. P. 299 283 D. R. P. 305 001	*B. A. S. F.*	Tränken von natürlichem oder künstlichem Zeolith mit Platinchlorid, Kaliumosmiat, Kaliumrutheniat oder dgl.
28	D. R. P. 318 145	*Permutit A.-G.*	Silikagel auf Lava, Klinker, Koks. Das Trägermaterial wird mit Alkalisilikat getränkt, mit Salzsäure behandelt, ausgewaschen und getrocknet
29	D. R. P. 365 366	*Permutit A.-G.*	Niederschlagen der Oxyde auf Chromitsilikaten und anderen basenaustauschenden Stoffen
30	Holl. P. 16 146	*W. Schultze*	Eisenoxyd wird mit pulverisiertem inertem Material unter einem Druck von 800—1100 kg pro Kubikzentimeter zu Tabletten gepreßt
31	E. P. 152 960	*F. Fischer*	Verzinnen von Eisenrohren zwecks Vermeidung der Abscheidung von festem Kohlenstoff. Zinnschicht gibt einen Katalysator für Reduktionen
32	D. R. P. 398 919	*Westphälische Stahlgesellschaft Ossenburg & Co.*	Feuerfeste Silikate, Titanoxyd, Zirkonoxyd oder Oxyde der Schwermetalle enthaltende Steine werden durch ein Gemisch von feingepulvertem Aluminium und Magnesium oder Legierungen dieser Metalle bei Glühtemperatur an der Oberfläche reduziert

b) Streng zu unterscheiden von diesen Systemen, in denen eine Komponente nur physikalische aber keine chemischen Veränderungen bewirkt, sind Mehrstoffkatalysatorensysteme, in denen ein Gemisch zweier oder mehrerer Metalle oder Verbindungen grundlegende Verbesserungen katalytisch beeinflußter Reaktionen oder eine völlige Richtungsänderung der Reaktion bewirken. Dieses Gebiet ist durch die Forschung der letzten Jahre zu einem derart umfangreichen geworden, daß es an dieser Stelle unmöglich ist, sie sämtlich aufzuzählen, da eine große Anzahl wichtiger Synthesen, wie die des Methanols und Benzins aus Wasserstoffkohlenoxydgemischen erst durch die Verwendung von Mehrstoffsystemen möglich wurden.

Um eine möglichst homogene Verteilung der einzelnen Kontaktkomponenten zu erreichen, sind die Ausgangsstoffe (Nitrate usw.), wenn praktisch möglich, zusammen zu verschmelzen, oder falls nur ein Ausgangsstoff in diesem Zustande vorliegt, ist der andere in die Schmelze des ersteren einzutragen.

In einzelnen Fällen hat es sich auch als durchführbar und ausreichend erwiesen, die getrennt vorliegenden Oxyde in Kugel- oder ähnlichen Mühlen lange Zeit zu mahlen, wodurch ebenfalls eine ausreichende Durchmischung der einzelnen Komponenten stattfindet.

Als gutes Beispiel der veränderten Wirksamkeit von Metallkatalysatorengemischen sei die Benzinsynthese von *F. Fischer* und *H. Tropsch*[1]) angeführt. Während die Metalle Nickel, Kobalt, Kupfer und Eisen allein angewandt ausschließlich Methan aus Wassergas zu bilden vermögen, geben sie, in geeigneter Mischung verwendet, vorzugsweise höhere Homologe des Methans: Gasol, Gasbenzin, Benzine, Leuchtöl, bis Paraffin vom Schmelzpunkt 110°.

Genaue Beschreibungen über die Zusammensetzung der Mehrstoffkatalysatorensysteme in ihren einzelnen Anwendungsgebieten finden sich unter den betreffenden Kapiteln.

c) Verstärker. Verstärker, auch Aktivatoren oder Promotoren genannt, sind Reaktionsverstärker, die in nur sehr geringen prozentualen Mengen dem Katalysator zugesetzt werden. Auch hierüber sind Einzelheiten bei der Besprechng der einzelnen Reaktionen zu finden.

Als Beispiel sei nur das der verstärkenden Wirkung von Palladium auf Kupfer bei der katalytischen Verbrennung von Kohlenoxydwasserstoffgemischen angeführt.[2]) Die durch Palladiumzusatz erreichte Steigerung der katalytischen Wirkung von Kupfer beruht in diesem Falle nicht auf „Peptisierung" oder Oberflächenvergrößerung des Kupfers, ebenso liegt keine Addition aus Kupfer- und Palladiumwirkung vor, sondern eine völlige Veränderung des Zustandes der Atome an der Kupfer-Palladium-

[1]) Brennstoffchem. **7**, 97 (1926).
[2]) *W. W. Hurst* und *E. K. Rideal*, Journ. chem. Soc. London **125**, 685 (1924).

Grenzfläche. Bei einer gegebenen Temperatur steigt das Verhältnis von verbranntem Kohlenoxyd zu verbranntem Wasserstoff bis zu einem Maximum bei 0,2% Palladium stark an, fällt bei höherem Palladiumzusatz wieder ab; Gemische mit 1,7% Palladium zeigen die gleiche Wirkung wie Kupfer allein, höherer Zusatz vermindert die katalytische Wirksamkeit des Kupfers.

Desgleichen wird nach *E. F. Armstrong* und *T. P. Hilditsch*[1]) die Aktivität von Nickelkatalysatoren durch Zusätze geringer Mengen von Aluminiumoxyd verstärkt. Bei der Hydrierung von raffiniertem Baumwollsamenöl hat sich ein Zusatz von 0,5 bis 2,5% Aluminiumoxyd zu Nickel als sehr förderlich erwiesen. Außerdem verlaufen die Hydrierungen gleichmäßiger und zeigen nicht die bei Nickel verschiedener Darstellungsart beobachteten Schwankungen. Bei höherem Oxydgehalt nimmt die katalytische Wirksamkeit darauf sehr schnell ab. Die Herstellung dieses Mehrstoffsystems erfolgt durch gemeinsames Ausfällen der Hydroxyde aus ihren Lösungen.

Im deutschen Sprachgebrauch besteht noch eine große Unklarheit über die Bezeichnung der erhöhten Wirkung, die in einem Zweistoffkatalysatorengemisch die neu hinzukommende Komponente auslösen kann. Es finden sich nebeneinander ohne besondere Abgrenzung der speziellen Wirkungsart die Ausdrücke „Verstärker"-, „Aktivator"- oder im Einklang mit dem angelsächsischen Sprachgebrauch „Promotor"wirkung.

Bei systematischen Untersuchungen über den Einfluß des neuhinzukommenden Stoffes ist zunächst zu unterscneiden, ob dieses Gemisch ein wahres Zweistoffgemisch darstellt oder etwa eine Verbindung eingeht. In letzterem Fall würde dann nur ein Einstoffkatalysator oder wenn nicht die hierzu notwendigen stöchiometrischen Verhältnisse angewendet werden, ein Zweistoffgemisch, bestehend aus dem überschüssigen Stoff und der neuentstandenen Verbindung, vorliegen.

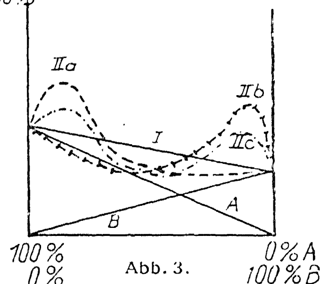


Abb. 3.

Reine Zweistoffgemische mit den Komponenten A und B sind weiter folgendermaßen unterzuteilen (Abb. 3). Gibt die zweite Komponente B allein angewandt unter gleichen Bedingungen ebenfalls bereits eine feststellbare Reaktion und erhält man bei geeigneter Mischungsart (z. B. gemeinsames Verschmelzen und Abrösten der Nitrate) eine Reaktionsausbeute, die nicht nur eine additive (I), sondern darüber hinaus verstärkte Wirkung darstellt, so bildet die Komponente B einen „Verstärker". In

[1]) Proc. Royal Soc. London A. **103**, 25 (1923).

derartigen Systemen kann man fast ausnahmslos beobachten, daß das günstigste Mischungsverhältnis etwa bei einer Zusammensetzung in den Grenzen A 80—99,5 %, B 20—0,5 % erhalten wird (IIa). Natürlich kann das Maximum — wenn auch in selteneren Fällen — nach einem umgekehrten entsprechenden Verhältnis verschoben sein (IIb) oder zwei Maxima auftreten (IIc). In diesen Fällen bildet die Komponente, die in Molen den überwiegenden Anteil darstellt, den Grundstoff, die zweite Komponente den „Verstärker". Als Beispiel hierfür sei folgendes genannt.

Bei der katalytischen Oxydation von Methylalkohol mit Platin als Katalysator erhält man nach eingehenden Untersuchungen von *Fokin*[1]) eine Formaldehydausbeute von 5,2 %, mit Kupfer 70 %, mit Silber 75 %, bei Verwendung von platiniertem Kupfer (im Verhältnis 1 : 10 000) 77 %, von platiniertem Silber (im gleichen Verhältnis) 96 %[2]).

Ein ähnliches Beispiel bildet die katalytische Bildung von Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Nach *K. M. Chakravarty* und *J. C. Gosh*[3]) wird für diese Reaktion der Nickelkatalysator durch Zusatz von Eisen oder nach dem bekannten Verfahren durch Zusatz von Aluminiumoxyd erheblich verbessert, während diese Stoffe allein angewandt nur sehr geringen Umsatz bewirken.

In all diesen Fällen, die durch eine große Anzahl weiterer ergänzt werden könnten, wird durch die hinzugefügte zweite Komponente die Wirksamkeit des Systems wesentlich verstärkt, so daß meines Erachtens der Ausdruck „Verstärker" vollauf berechtigt ist und nicht durch Aktivator oder Promotor ersetzt zu werden braucht.

Von diesen Verstärkererscheinungen zu unterscheiden sind die Fälle, in denen die neu hinzugefügte Komponente, ohne allein reaktionsfähig zu sein, den Katalysator oder das Katalysatorengemisch in seiner Wirkungsweise „beschleunigt" oder „aktiviert", ohne die Reaktion in eine andere Richtung zu verschieben. Beispiele hierfür bildet die Erdölsynthese nach *Fischer-Tropsch*[4]) (Abb. 4). Nach dieser läßt sich die Wirkungsweise von Katalysatorensystemen A + B durch (IIIa) Zusätze geringer Mengen von Alkali erhöhen. Alkali allein bewirkt keine auch noch so geringe Reaktion (IIIb), hier liegt demnach eine andersartige Beförderung des Reaktionsverlaufes vor (IIIc). Hierfür schlage ich den Ausdruck „Aktivator" vor, da er sich den in der Literatur gebräuchlichen Bezeichnungen im wesentlichen anpaßt.

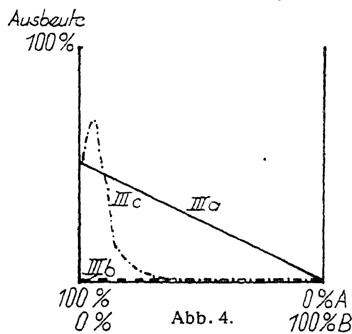


Abb. 4.

[1]) *P. Sabatier*, Die Katalyse in der organischen Chemie, 2. Aufl. Deutsche Übersetzung 1927. [2]) *Holzverkohlungsindustrie A.-G.*, D. R. P. 402849; F. P. 467076. [3]) *Journ. Ind. Chem. Soc. II*, Nr. 2. [4]) Brennstoffchem. 7, 97 (1926).

Wohl zu unterscheiden sind diese Erscheinungen jedoch von Zusätzen, die eine Reaktionslenkung hervorrufen. Hierfür kann gleichfalls die Erdölsynthese herangezogen werden. Während Eisen und Kobalt allein angewandt aus Wassergas nur Methan ergeben, bilden sich mit diesem Katalysatorengemisch höhere Kohlenwasserstoffe bis zu Paraffinen. Für derartige Verhältnisse schlage ich das Wort „Reaktionslenker" vor; sowohl Eisen als auch Kobalt bilden wechselseitig „Reaktionslenker" nach einer anderen Reaktionsrichtung.

30. Regenerierung der Katalysatoren.

Für längere Zeit in Betrieb befindliche Katalysatoren zeigen oftmals einen Abfall ihrer Aktivität, der auf verschiedenen Ursachen beruhen kann. Diese „Vergiftung" kann zunächst auf einer Adsorption von gasförmigen, flüssigen oder festen Stoffen beruhen, wobei der entstehende Film die katalytisch wirksamen Oberflächenteilchen des Katalysators überzieht, so daß sie unwirksam werden. Diese Erscheinung liegt besonders bei der Vergiftung von Platinkontakten durch Kohlenoxyd zugrunde, das von Platin außerordentlich fest adsorbiert wird.[1]) Der steigenden Lahmlegung der freien „Katalysatorvalenzen" folgt in einem linearen Verhältnis ein Abfall der Wirksamkeit.[2])

Die weitaus verbreitetste Vergiftung von Katalysatoren bewirkt Schwefel, daneben Phosphor und Arsen oder deren Verbindungen. Nach *E. B. Maxted*[3]) erfolgt auch hier die Lähmung nach einem linearen Gesetz bis in die Nähe der vollständigen Vergiftung, wo eine Wendung der Vergiftungskurve eintritt, die nunmehr erheblich weniger steil ansteigt. Besonders gefährlich wirken in technischen Gasen Schwefelwasserstoff, der durch Auswaschen mittels Ferrizyankaliumlösungen oder A-Kohle jedoch quantitativ entfernt werden kann, und organische Schwefelverbindungen; bei Arbeiten mit Azetylen Phosphorwasserstoff.

Für die Beurteilung der spezifischen Giftwirkung der einzelnen Kontaktgifte auf Platinkatalysatoren haben *Bredig* und *Ikeda*[4]) vorgeschlagen, Verhältniszahlen einzuführen, die die notwendige Verdünnung eines Stoffes in Litern auf ein Molekül angeben, bei der die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffsuperoxyd in Berührung mit einem hunderttausendstel Grammatom kolloiden Platins auf die Hälfte abfällt. Untersuchungen der gleichen Verfasser haben ergeben, daß Zyanwasserstoffsäure mit einer Verhältniszahl 21 000 000 das stärkste Platingift darstellt, daran reihen sich an Jod mit 7 000 000, Quecksilber mit 2 500 000, Schwefelkohlenstoff, Natriumthiosulfat, Kohlenoxyd, Phosphor, Anilin mit 30 000, Brom mit

[1]) *W. D. Bancroft*, Journ. phys. Chem. **21**, 644, 734 (1921).
[2]) *E. B. Maxted*, Chem. Age 7, 816 (1922).
[3]) Journ. chem. Soc. London **119**, 225, 1280 (1921). [4]) Ph. Ch. **37**, 1 (1906).

23 000, Chlorwasserstoff mit 3100, Oxalsäure, arsenige Säure, Amylnitrit, Ammoniumchlorid, Phosphorige Säure mit 900, Fluorwasserstoff, Natriumnitrit und andere. Es wäre zu begrüßen, wenn ähnliche Versuche mit der Festlegung von Verhältniszahlen auch für andere Katalysatoren, wie Nickel, durchgeführt würden, um die Möglichkeiten der Vergiftung in ihren Ursachen genauer übersehen und weitere Methoden zur Verhinderung der Vergiftungserscheinungen ausarbeiten zu können.

In geringerem Maße wirken auch Verschmutzungen schädlich. Diese können eintreten durch Anwendung nicht entstaubter Gase, bei Ölhydrierungen durch Verkleben mit viskosen Ölen und bei Gasreaktionen durch das Auftreten hochsiedender schwer flüchtiger organischer Produkte.

Die Regenerierung verbrauchter Kontaktmassen erfolgt je nach der Art der Vergiftung verschieden. Bei der Aufarbeitung gebrauchter Fetthärtungskatalysatoren genügt es z. B., nach mechanischer Abtrennung vom Hartfett die Kontaktmasse in der Wärme mit raffiniertem Öl durchzurühren und nach Auswaschen mit einem Fettlösungsmittel kurze Zeit bei 430—440° im Wasserstoffstrom zu regenerieren.[1] Der fetthaltige Katalysator kann auch[2] bei 200° unter einem Druck von 1 – 3 kg/qcm auf porösen Asbest- oder Biskuitporzellanplatten abgepreßt werden.

Die *Centra-A.-G.*[3], Wien, reinigt mit Fetten behaftete Katalysatoren durch Erhitzen im Autoklaven mit Wasserdampf von 14 Atmosphären, wobei die anhaftenden Fette verseift werden und der Kontakt aus der entstandenen Metallseife in reinem Zustande zurückerhalten wird. Zur Beschleunigung der Hydrolyse dient nach *N. Goslings*[4] ein Zusatz von Alkali.

Durch Schwefel vergiftete Katalysatoren lassen sich in verschiedener Weise regenerieren. Bei metallischen Katalysatoren genügt meist eine Oxydation durch Luft und nachfolgende Reduktion, da dadurch die Schwefelverbindungen zu neutralen oder basischen Sulfaten oxydiert werden, die sich in einzelnen Fällen in geringer Menge inert verhalten.

Durch Auswaschen der Kontaktsubstanzen mit Wasser[5], Behandeln mit Hypochloritlösung[6], anderen Lösungen von oxydierend wirkenden Salzen, wie Nitraten, Chromaten[7], Lösungen von Alkali, Alkalikarbonat oder Alkalibikarbonat[8], gelingt es aber auch, diese aus dem Katalysator restlos zu entfernen.

N. Goslings[9] regeneriert Metallkontakte durch Behandeln mit einer unzureichenden Menge Salpetersäure, wodurch die Gesamtoberfläche in

---

[1] *C. & G. Müller*, D. R. P. 319 332.
[2] *L'Oxyhydrique Française*, E. P. 160 428. [3] Ö. P. 81 308. [4] Ö. P. 88 193.
[5] *Société Industrielle de Produits Chimiques*, D. R. P. 356 592; Ö. P. 89 620.
[6] *Technical Research Comp.* D. R. P. 429 877.
[7] *B. A. S. F.* D. R. P. 304 341. [8] D. R. P. 416 451. [9] Ö. P. 88 192.

Lösung geht und darauf der gelöste Anteil auf dem Rückstand wieder niedergeschlagen wird. Infolge der hohen Kosten wird dieses Verfahren wie auch andere[1]), nach denen der Katalysator völlig in Salpetersäure gelöst und neu dargestellt wird, jedoch nur in Ausnahmefällen durchgeführt.

Sehr aussichtsreich, wenn auch apparativ nicht ganz einfach, sind die Verfahren, in denen die Oberflächenaktivierung in der Gasphase erfolgt. So generieren die *General Motor Research Corp.*[2]), *H. Harter*[3]) und *The Selden Comp.*[4]) verbrauchte Kontakte durch Überleiten von Stickoxyden und Wasserdampf; *E. A. Prudhomme*[5]) verbrauchte Metallkontakte durch Behandeln mit Dämpfen von Ameisen- oder Essigsäure und darauffolgende Reduktion mit Wasserstoff, wodurch intermediär Salze gebildet werden, die darauf sofort wieder zerfallen und eine völlig neue Oberflächenstruktur schaffen.

Besonders besprochen werden sollen die Verfahren der Regenerierung oder Aufarbeitung von Quecksilberschlamm, der in der Synthese von Azetaldehyd und Essigsäure aus Azetylen als ein unerwünschtes Nebenprodukt entsteht und infolge seines Preises dazu zwingt, ihn möglichst ohne Verlust aufzuarbeiten. Der entstehende Schlamm wird zu einem Quecksilberregulus umgeformt oder die aufgebrauchten Quecksilberverbindungen oxydiert. Die Ursache für diese Reduktion der verwendeten Quecksilbersalze beruht auf einer Nebenreaktion, die die Hauptreaktion begleitet. Wenn sie auch nur mit viel geringerer Geschwindigkeit verläuft, läßt sie sich doch nicht völlig vermeiden, so daß die Möglichkeit der Regenerierung dieses Katalysators von nicht zu unterschätzender Bedeutung für die technische Durchführbarkeit der Gesamtreaktion ist. Der schlammhaltige Rückstand wird von Zeit zu Zeit daher aus den Reaktionsgefäßen abgelassen und aufgearbeitet.

Dies erfolgt nach dem Verfahren des *Konsortiums für elektrochemische Industrie*[6]) durch Digerieren des Schlammes in sauren Flüssigkeiten mit Eisen oder Zink oder besser, indem diese Metalle als Schnitzel oder Späne direkt in das Reaktionsgefäß gegeben werden, so daß Schlammbildung von Beginn verhindert wird und das Quecksilber sich als Regulus am Boden abscheidet. Die Oxydation des metallischen Quecksilbers zu Oxyd erfolgt darauf durch anodische Oxydation in Sodalösung[7]), wobei durch Zusätze von Kolloiden oder auch Chloriden die Stromausbeute wesentlich verbessert wird.[8]) Diese in zwei Teilen verlaufende Aufarbeitung hat die *I. G. Farbenindustrie*[9]) Werk Griesheim-Elektron wie folgt zusammen-

[1]) D. R. P. P. 324 580, 397 080. [2]) A. P. 1 446 984. [3]) D. R. P. 395 509.
[4]) E. P. 280 712. [5]) F. P. P. 599 825, 30 669; A. P. 1 640 668.
[6]) D. R. P. 319 476. [7]) Schwz. P. 93 569. [8]) D. R. P. P. 315 656, 356 507.
[9]) D. R. P. 360 417; F. P. 518 104; Schwz. P. 90 091.

gefaßt. In die saure Reaktionsflüssigkeit taucht eine von überschüssigem Quecksilber umgebene Anode, wodurch die reduzierten Quecksilberverbindungen stets laufend anodisch oxydiert werden und damit gleichzeitig die Anwendung konzentrierterer Salzlösungen möglich ist. So kann bei weiteren geeigneten Maßnahmen die Azetaldehydbildung in ihrer Ausbeute verbessert und der Betrieb völlig kontinuierlich gestaltet werden; die *Stockholms Superfosfat Fabr. Aktiebolaget*[1]) regeneriert ihren Katalysator ebenfalls mittels des elektrischen Stromes.

Die Oxydation der reduzierten aufgebrauchten Kontaktlösung kann nach dem Verfahren der *M. L. B.*[2]) auch durch Zusatz von Ferrisalzlösungen erfolgen. Hiernach werden der quecksilberhaltigen Säurelösung Ferrisalze oder ähnliche Quecksilber oxydierende Verbindungen zugesetzt, die den gebildeten Azetaldehyd jedoch nicht verändern und selbst zu niedrigeren Reduktionsprodukten umgesetzt werden. Deren Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe von Salpetersäure, so daß die Regenerierung der Quecksilberreduktionsprodukte durch die der sauren Ferrosalzlösungen ersetzt wird. Ähnlich arbeitet auch die *Société Anoyme de Produits Chimiques*[3]), nach deren Arbeitsweise ebenfalls Ferrisalze, die entweder durch Salpetersäure oder elektrolytisch regeneriert werden, die Erschöpfung der Quecksilbersalze verhindern sollen.

Die Aufarbeitung von Schlamm zu Regulus erfolgt durch Trocknen desselben bei 155°[4]), durch Erhitzen mit Eisenpulver auf 200–300°[5]) oder durch Auftropfenlassen auf hocherhitzte Platten im stetigen Verfahren und Kondensation der entstehenden Quecksilberdämpfe.[6])

Die Regenerierung von aktiven Kohlen, die in ihrer kapillaraktiven Oberflächenkraft nachgelassen haben, beruht bis auf das Verfahren der *Allg. Norit M.*[7]), die Kohlen unter Druck mit Säuren zu behandeln, auf einer Erhitzung in inerter Gasatmosphäre mit oder ohne Zusätzen. So hat sich *A. Bertels*[8]) das Glühen aufgebrauchter Kohle in inerten Gasen, *A. H. Imbert*[9]) in elektrisch geheizten Öfen, *A. Wynburg* nach Zusatz von Stärke[10]) und die *Allg. Norit M.*[11]) bei relativ niedriger Temperatur in Glühzylindern, die *Chem. Werke Carbon*[12]) im Drehofen schützen lassen.

---

[1]) E. P. 155 775; Schwz. P. 93 577; F. P. 530 753.

[2]) D. R. PP. 292 818, 293 070, 299 466, 299 467.

[3]) F. PP. 497 479, 23 148; E. PP. 140 784, 165 085; Schwz. PP. 89 717, 96 137.

[4]) *Konsortium f. Elektrochem. Industrie*, D. R. P. 332 202; *The Shawinigan Water & Power Comp.* Schwz. P. 91 925.

[5]) *Chem. Fabriken Worms A.-G.* E. P. 156 187. [6]) D. R. P. 361 439.

[7]) D. R. P. 433 523. [8]) D. R. P. 236 340. [9]) D. R. P. 254 148.

[10]) D. R. P. 317 939. [11]) D. R. P. 412 850. [12]) D. R. P. 384 561.

Reinigen von festen oder flüssigen Stoffen von Katalysatorgiften.

31. Reinigen von Alkoholen.

Schwefelhaltiger Methylalkohol, der insbesondere zur Darstellung von Formaldehyd Verwendung finden soll, wird von seinen Kontaktgiften nach dem Verfahren der *Aktiebolaget Cellulosa*[1]) durch Überleiten in Dampfform bei 200—225° über Kupferoxyd, das in Form von oxydiertem Kupferdrahtnetz, von Spänen oder Pulver Verwendung finden kann, gereinigt und darauf durch Kühlung kondensiert. Die Regenerierung aufgebrauchter Kontaktmassen erfolgt durch Ausglühen. Die Reinigung von Methylalkohol kann jedoch auch durch Einwirken von gasförmigem Chlor, Chlorwasser oder Chlorkalk in berechneter Menge auf wasserhaltigen Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur geschehen, wodurch die schwefelhaltigen Verbindungen durch Oxydation zerstört werden.[2]) Das gereinigte Produkt wird nach zwölfstündigem Stehen neutralisiert und rektifiziert.

32. Reinigen von zyklischen Kohlenwasserstoffen.

Benzol und dessen Abkömmlinge, wie Toluol, Naphthalin, Anthrazen u.a., finden in der organisch-katalytischen Technik ausgedehnte Verwendung als Material für Hydrierungen und Oxydationen. Dazu ist es jedoch notwendig, dieselben von den in ihnen enthaltenen Schwefelverbindungen weitest gehend zu befreien; das gleiche gilt auch für die Reinigung derselben zum Gebrauch im Laboratorium. Als schwefelhaltige Verunreinigungen kommen in Betracht Schwefelkohlenstoff, Thiophen, dessen Derivate und ähnliche Stoffe. Da diese sich leicht polymerisieren, reinigen z. B. die *Oberschlesischen Kokswerke* und *Chemischen Fabriken A.-G.*[3]) Naphthalin durch Zusatz von Schwefelsäure, Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid, wobei letzteres besonders den Vorteil besitzt, nicht flüchtig zu sein. Das Reinnaphthalin kann darauf destilliert oder heraussublimiert werden. Dieses Verfahren gleicht demnach den bereits für Benzol seit langem bekannten Methoden. Die *Comp. de Produits Chimiques et Électrometallurgiques*[4]) schlagen als Polymerisationsmittel Sulfochloressigsäure, die durch Einwirken von Trichloräthylen auf 100prozentige Schwefelsäure erhalten wird, vor: Das zu reinigende Produkt wird etwa 5 Stunden auf 100° erhitzt, darauf mit Natronlauge neutralisiert und mit Wasserdampf der Kohlenwasserstoff abgeblasen. Die *I. G. Farbenindustrie*[5]) reinigt Rohbenzol, das als störende Verunreinigung Thiophen enthält, durch Behandeln im Wasserstoffstrom bei 460° und 200 Atmosphären Druck über schwefel-

[1]) Schwed. P. 56486. [2]) D. R. P. 362742, Schwed. P. 56486, A. P. 1450147.
[3]) F. P. 583270. [4]) F. P. 602408. [5]) F. P. 621505.

festen, aus Zinkoxyd und MoO_3 bestehenden Kontaktmassen in mit Aluminium ausgekleideten Hochdruckgefäßen, wonach klares, völlig schwefelfreies Benzol anfällt. Nach dem Verfahren der *Barret Comp.*[1]) werden die Kohlenwasserstoffe in Dampfform in Gegenwart von Luft bei etwa 250 bis 550° über Katalysatoren (Oxyde des V, Mo, Mn, Wo, Rh, Co, Cu, Pb, Cr, Sb, Al, Th) geleitet, so daß nur die Verunreinigungen, nicht die Kohlenwasserstoffe oxydiert werden; nach dem des *Benzolverbandes*[2]) durch Behandeln mit amalgamierten Metallen.

Gasreinigung.

33. Entschwefelung von Gasen.

Eine vollkommene Reinigung der Gase von Schwefel ist eine grundlegende Voraussetzung bei sämtlichen Reaktionen, in denen Gase für katalytische Zwecke zur Anwendung kommen. Insbesondere gilt dies für Arbeiten mit Kohlenoxyd, Wassergas u. a. Diese Gase besitzen für die Technik der organisch-katalytischen Chemie hohe Bedeutung; es sei in diesem Zusammenhang erinnert an die Benzinsynthese von *F. Fischer* und *H. Tropsch*, Methansynthese aus Wassergas, Methanolsynthese und andere Gasreaktionen. Die Erzeugung der entsprechenden Ausgangsgase erfolgt meist am wirtschaftlichsten aus Kohle bzw. Koks, sie bilden teilweise sogar Überschußgas bei anderen brennstoffchemischen und metallurgischen Prozessen. Jedoch enthalten diese Gase stets Schwefel, anorganisch gebunden als Schwefelwasserstoff, organisch gebunden als Schwefelkohlenstoff und andere Schwefelverbindungen.

Die quantitative Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Kohlengasen kann seit längerer Zeit durch verschiedene Verfahren als gelöst betrachtet werden; der Wunsch, den Schwefel des Schwefelwasserstoffs aus dem Gas aber nicht nur zu vernichten, sondern in irgendeiner wertvollen Form möglichst quantitativ wiederzugewinnen und damit die Kosten des Verfahrens zu eliminieren, hat zu immer weiteren Arbeiten angeregt.

Das einfachste Verfahren zur Reinigung der Gase von Schwefelwasserstoff beruht auf der Anwendung von Gasreinigungs-(Lux-)Masse, deren wirksamsten Bestandteil Eisenhydroxyd bildet. Dieses oxydiert den Schwefelwasserstoff unter Bildung von Fe_2S_3, das wiederum in FeS und S und im weiteren Verlauf der Regeneration an der Luft in hydratisiertes Fe_2O_3 und Schwefel übergeht. Die Regenerierung der Masse, die klebfeucht eingesetzt werden muß und nie einen bestimmten Wassergehalt unterschreiten darf, erfolgt durch Stehenlassen an Luft, wobei $Fe(OH)_3$ zurückgebildet wird. Bei genügender Anreicherung der Masse an Schwefel

[1]) F. P. 526 005. [2]) D. R. P. 436 944.

kann diese dann der Schwefelsäureindustrie zur Aufarbeitung zugeführt werden.

Der Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch dessen Diskontinuität. Man hat daher versucht, die feuchte Masse durch alkalische Lösungen bzw. Aufschlämmungen von Eisenhydroxyd mit Zusätzen von organischen Säuren, wie Oxal- oder Weinsäure, zu ersetzen[1]; von der *I. G. Farbenindustrie*, Werk Leuna, ist dieses Verfahren jedoch zugunsten des A-Kohleverfahrens wieder verlassen worden. Die *B. A. S. F.* arbeitete ähnlich, nur wurde der Lösung eine geringe Menge von oxydiertem Zellpech, Melasse und Mineralöl zugefügt[2], um die Ausflockung des Schwefels zu begünstigen. Die zu reinigenden Gase wurden in Waschtürmen mit der Lösung gewaschen und in letzterer der verbrauchte Sauerstoff in Oxydationstürmen regeneriert. Bei bikarbonathaltigen Lösungen bleibt das Eisenhydroxyd gut gelöst, kohlensäurefreien Gasen wird CO_2 in Konzentrationen von 5—10% zugesetzt.

Über die Zusammensetzung der Waschlaugen bringt *B. Wäser*[3] eine Zusammenstellung:

D. R. P. Nr.	Alkali	Wasser	Wasser	Zusätze	Bemerk.
299 163	300 kg Pottasche	600 l	135 kg 40%ige $FeCl_3$-Lsg.	90 kg Oxalsäure	Mit Wass. auf 1 m³ auffüllen
303 292	200 ,, ,,	850 l	140 ,, ,, ,,	5 kg Weinstein	—
331 322	200 ,, ,,	—	90 ,, ,, ,,	20 kg Weinstein 10 kg Oxalsäure	Mit Wass. auf 1 m³ auffüllen
334 524	100 ,, $NaHCO_3$	360 l	40 ,, $FeCl_3$	—	
348 409	45 ,, Na_2CO_3	400-700 l	5—10 kg $FeCl_3$	10 kg Zellpech	Oxydat. durch Einleiten von Chlor
348 410	40 ,, ,,	—	2 kg $FeCl_3$	20 kg zähfl. Melasse	Mit Wass. auf 1 m³ auffüllen
368 245	300 ,, $KHCO_3$	700 l	97 l 40%ige $FeCl_3$-Lsg.	128 kg Oxalsäure	Mit Wass. auf 1 m³ auffüllen

Ein gleiches Verfahren mit nur unwesentlichen Abänderungen hat die

[1] *I. G. Farbenindustrie* D. R. PP. 299 163, 302 555, 303 292, 331 332, 333 755, 334 524, 334 525, 348 408, 348 409, 348 410, 355 191, 368 245.
[2] D. R. P. 342 795. [3] Chem.-Ztg. **52**, 617 (1928).

Koppers Co., Pittsburg[1]) ausgearbeitet. Hier wird ebenfalls das Gas bis zur Erschöpfung mit alkalischen Eisenlösungen gewaschen und letztere darauf mittels Luft regeneriert, worauf der Schwefel in Form von Schaum und Schlamm anfällt. Ausführliche Beschreibungen des Verfahrens, das sich im Großbetrieb als wirtschaftlich bewährt hat, finden sich in der Literatur.[2]) Besondere Beachtung erfordert bei diesem Verfahren die Art des verwendeten Eisen- oder auch Nickelhydroxyds, da deren Aktivität in hohem Maße den Verlauf des Waschprozesses beeinflußt.[3])

Ähnliche Wege haben die *Gesellschaft für Kohlentechnik*[4]) und *H. Frischer*[5]) eingeschlagen, die sich teilweise ebenfalls im Großbetrieb bewährt haben. Nach dem wichtigsten dieser Verfahren dient eine Aufschlämmung von Ferrihydroxyd in ammoniakhaltigem Wasser als oxydierende Waschflüssigkeit, worauf der etwas eisenhaltige Schwefel sich nach der Regeneration der Lösung schaumförmig absetzt und mit schwefligsaurem Ammoniak unter Bildung von Ammonthiosulfat ausgelaugt wird. Versuche, das Eisen durch Nickel oder Kupfer[6]) zu ersetzen, sind wegen der unvermeidlichen Substanzverluste und damit verbundenen erheblichen Kosten wieder aufgegeben worden.

Größere Beachtung verdient das Entschwefelungsverfahren von *Petit* in seiner modernsten Ausführungsform, die eine Vereinigung von nasser Gaswäsche und trockener Aufarbeitung des gebildeten Schwefelwasserstoffs darstellt.[7]) Das ursprüngliche *Petit*sche Verfahren beruhte darauf, daß das Gas mit Soda gewaschen und die Sodalösung in einem zweiten Wäscher mit großen Mengen Luft behandelt wurde; besaß hierbei jedoch den Nachteil, daß während dieser Luftfrischung ein Teil des Schwefels oxydiert wurde und nunmehr als Thionat, Thiosulfat oder bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zyan auch als Rhodanat Alkali verbrauchte, und zwar etwa 1 kg Soda auf 10 kg Schwefel. Ferner wurden zur Frischung der verbrauchten Sodalösung große Luftmengen verbraucht, so daß erhebliche Kraftmengen aufgewendet werden mußten.

Diese Nachteile werden bei der neuen Ausführungsform größtenteils

[1]) D. R. PP. 376 633, 402 093, 402 736/8, 411 951, 432 501; A. PP. 1 390 037, 1 524 113, 1 542 971, 1 578 560, 1 639 905, 1 653 933; E. PP. 190 115/9, 190 131, 200 760, 207 488, 208 832, 209 378/9, 235 125/7, 241 221, 280 165, 286 633; F. PP. 559 014/7, 561 121/2, 561 255, 562 082, 566 317, 585 786, 609 556; Can. PP. 232 598/602, 233 326/31, 235 163, 249 365, 250 760, 250 764.

[2]) *F. W. Sperr*, Gas-Journ. **175**, 262 (1926); Ind. Engin. Chem. **16**, 1237 (1924); *W. A. Dunkley* und *R. D. Leitsch*, Gas-Journ. **171**, 443 (1925).

[3]) A. P. 1 525 140; E. P. 241 221.

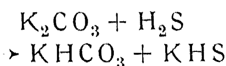
[4]) *W. Gluud* und *R. Schönfelder*, Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik **2**, 108 (1927); D. R. P. 371 897; E. P. 186 316; A. P. 1 597 964.

[5]) D. R. P. 350 271.

[6]) D. R. PP. 350 591, 355 408.

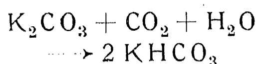
[7]) *G. Lorenzen*, Ztschft. angew. Chem. **42**, 768 (1929).

vermieden, indem auf die Regeneration mit Luft verzichtet wird und das Verfahren so ausgebildet worden ist, daß die Waschflüssigkeit mit Sauerstoff überhaupt nicht mehr in Berührung kommt (Abb. 5). Das Gas wird im Gaswäscher weiterhin mit einer Alkalilösung gewaschen, die so bemessen ist, daß sie den Schwefelwasserstoff des Gases quantitativ absorbiert, ohne jedoch einen erheblichen Überschuß an Soda anzuwenden. Da die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Alkali und Schwefelwasserstoff in der Richtung



$$K_2CO_3 + H_2S \rightarrow KHCO_3 + KHS$$

bedeutend größer ist als die zwischen Alkali und Kohlensäure in der Richtung



$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2\,KHCO_3$$

kann durch Auswahl bestimmter Abmessungen der Wäscher, der Flüssigkeitsmenge und der Gasmenge erreicht werden, daß die Absorption des Schwefelwasserstoffs quantitativ vor sich geht, dagegen nur ein kleiner Teil der im Gas vorhandenen Kohlensäure absorbiert wird. Die mit Schwefelwasserstoff angereicherte Karbonatlösung wird zwecks Regeneration in einen zweiten Wäscher geschickt und mit Kohlensäure gewaschen, hierdurch verwandelt das Hydrosulfid und Karbonat sich in Bikarbonat; aus dem oberen Teil des Wäschers entweicht demnach ein Gemisch von überschüssiger Kohlensäure mit reinem Schwefelwasserstoff, und die abfließende Flüssigkeit enthält nur reines Bikarbonat.

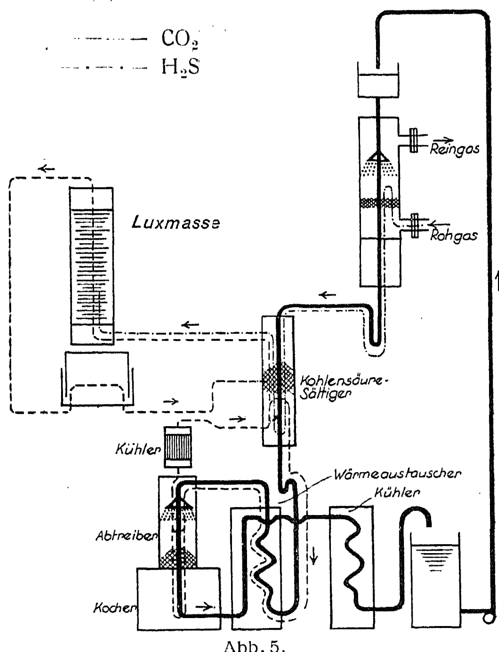


Abb. 5.

Die Bikarbonatlösung läuft durch den Wärmeaustauscher einem Kocher zu, wird durch Erhitzen von Kohlensäure befreit und in Monokarbonat zurückverwandelt, das in den Hauptwäscher zurückgeführt wird und aufs neue zum Auswaschen des Rohgases dient. Die entwickelte Kohlensäure wird in einem Kühler vom Wassergehalt befreit und in den Kohlensäuresättiger eingeleitet. Für die Verwertung und Aufarbeitung des Schwefelwasserstoffs bestehen verschiedene Möglichkeiten. In der zur Zeit im Betrieb befindlichen Versuchsanlage mit einem täglichen Durch-

satz von 10 000 cm^3, die einwandfrei arbeitet, wird der Schwefelwasserstoff durch Raseneisenerz zu Eisensulfid gebunden. Da das Schwefelwasserstoffgas völlig rein ist und als weiteren Bestandteil nur Kohlensäure enthält, können die Raseneisenerzhorden außerordentlich klein sein, da die Masse nicht mehr durch Teerbestandteile zusammenbackt, sondern stets pulvrig bleibt und infolgedessen bis zu großer Höhe, etwa 3 m, aufgeschichtet werden kann. Da die Masse nur mit reinen Gasen in Berührung kommt, bleibt sie viel länger aktiv und kann bis zu 60 % und mehr mit Schwefel angereichert werden. Bei nachfolgender Extraktion erhält man einen unmittelbar verkaufsfähigen Reinschwefel. Die Masse ist daraufhin aufs neue verwendungsfähig und wird wieder in Betrieb genommen. Dieses Verfahren soll durch die Einnahmen aus dem gewonnenen Reinschwefel seine Kosten zumindest teilweise aufbringen, bei einem Schwefelgehalt von etwa 7—8 g/m^3 sind die Kosten etwa Null, bei höherem Schwefelgehalt wird der Schwefel ein gewinnbringendes Nebenprodukt.

Eine nicht unwichtige Nebenreaktion bei diesem Verfahren ist die teilweise Entfernung von organischem Schwefel, da sich Schwefelkohlenstoff in der primär gebildeten Kaliumhydrosulfidlösung unter Bildung von Kaliumthiokarbonat löst und dieses sich mit Wasser im Laufe des Verfahrens wieder in Schwefelwasserstoff und Karbonat spaltet. Etwa 60—80 % der Gesamtmenge der organischen Schwefelverbindungen werden dabei aus dem Gas entfernt. Der Weiterentwicklung dieses Verfahrens kann daher mit Interesse entgegengesehen werden.

Das wichtigste Verfahren zur Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen bildet die Reinigung mit aktiver Kohle, das von der *I. G. Farbenindustrie*[1]) entwickelt wurde und in weitestem Umfange technisch durchgeführt wird. Es besitzt weiter den Vorteil, daß neben Schwefelwasserstoff auch ein beträchtlicher Teil organischer Schwefelverbindungen[2]) aus dem Gas herausgenommen wird. Das Ammoniak enthaltende Rohgas wird, mit der theoretisch notwendigen Menge Luft gemischt, bei 130° durch mit A-Kohle gefüllte Kessel geleitet, worauf eine Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel stattfindet. Diese Kohle nimmt mehr als das Eigengewicht an Schwefel auf (1 cbm Kohle 400—600 kg Schwefel). Nach ihrer Erschöpfung wird die Kohle mit Ammonsulfidlösung behandelt und letztere aufgekocht, worauf der Schwefel grob kristallin anfällt (Abb. 6). Darauf wird die Kohle mit überhitztem Wasserdampf ausgedämpft und findet von neuem Verwendung. Das Verfahren wird in großen zylindrischen Kesseln durchgeführt, das Gas durchstreicht hintereinander mehrere Kessel und

[1]) D. R. PP. 303 826, 338 828, 374 358, 387 445, 393 727, 396 117, 447 757; E. P. 170 152; F. P. 522 597. [2]) D. R. P. 355 191.

verläßt diese völlig rein, nur durch geringe Mengen Stickstoff verdünnt (s. Abb. 5 und 6).

Die *Mine Safety Appliances Co.* imprägniert die Kohle noch mit wasserfreiem Kupfersulfat.[1]) *A. Schumacher* schlägt vor, die Entschwefelung mittels Kohle unterhalb der Gasentzündungstemperatur vorzunehmen.[2]) Über neue Untersuchungen der *I. G. Farbenindustrie*[3]) und der *Silicagel Corporation*[4]) über den Ersatz der Kohle durch Silikagel liegen bisher nur wenige Ergebnisse vor, so daß ein endgültiger Entscheid hierüber schwer zu treffen ist.

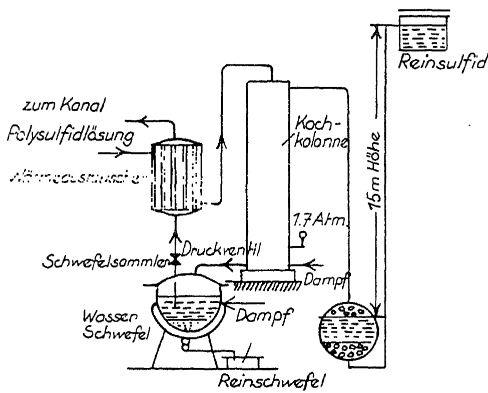
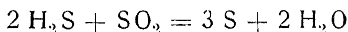


Abb. 6.

Nur kurz gestreift werden sollen die von den verschiedensten Seiten gemachten Vorschläge, Alkali- oder Alkalikarbonatlaugen, Kalkmilch, Ammoniaklösungen, Wasser unter Druck usw. zum Herauswaschen von Schwefelwasserstoff zu benutzen[5]); weiter das Verfahren von *W. Feld*[6]), dem wie anderen[7]) die Reaktion



$$2\,H_2S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2O$$

zugrunde liegt.

Ein außerordentlich günstiges Oxydationsmittel für Schwefelwasserstoff bildet nach Untersuchungen von *Gluud* und *Schönfelder*[8]) und *F. Fischer* und *P. Dilthey*[9]) sodaalkalische Ferrizyankaliumlösung, die mit Kohlensäure gesättigt ist. Nach Untersuchungen der beiden letztgenannten Autoren wird unter ganz bestimmten Bedingungen der Schwefelwasserstoff in einer Ausbeute von fast 100% in reinen körnigen Schwefel verwandelt. Die Konzentration der Lösung an Ferrizyankalium darf jedoch bestimmte Grenzen nicht überschreiten (10%), um die Bildung von Oxydationsprodukten des Schwefels weitestgehend zu verhindern; anderseits steigert die Konzentration des zugefügten Natriumkarbonats die Reaktionsgeschwindigkeit. Je mehr und je stärkeres Alkali zugefügt wird, um so

1) A. P. 1 564 433. 2) D. R. P. 331 287. 3) F. P. 626 117.
4) Can. P. 280 947.
5) D. R. PP. 300 035, 322 938, 346 310, 368 670, 375 479, 376 633, 396 811; E. P. 195 061; F. PP. 563 481, 570 007, 570 121, 576 028, 607 296, 621 329.
6) D. R. P. 272 475; Ztschr. f. angew. Chem. **25**, 705 (1912).
7) D. R. PP. 250 243, 251 353, 290 509, 300 036, 309 159, 310 124, 325 652; E. P. 25 454. 8) Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik **2**, 104 (1927).
9) *F. Fischer,* Brennstoffchem. **8**, 221 (1927); D. R. P. 454 772.

stärker ist auch wiederum die Tendenz, Oxydationsprodukte des Schwefels zu bilden. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung $2\,K_3Fe(CN)_6 + K_2S = 2\,K_4Fe(CN)_6 + S$. Die Regenerierung des Ferrozyankaliums erfolgt durch anodische Oxydation mit 100prozentiger Stromausbeute.)

Für diese Reaktion genügt gewöhnliche Temperatur vollkommen; an Stromkosten sind pro 1 kg erzeugten Schwefel 3 Kilowattstunden erforderlich.

Aus diesen Darlegungen ist ersichtlich, daß das Problem der Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Gasen theoretisch gelöst ist. Anders steht es mit der schwierigeren Aufgabe, organische Schwefelverbindungen restlos aus Gasen zu entfernen. Die Menge dieser Verbindungen im Gas ist in hohem Maße von dem Schwefelgehalt der angewandten Kohle und Herstellungsart abhängig und schwankt durchschnittlich zwischen 5 und 30 g in 100 cbm Gas.

Bei dem A-Kohleverfahren (s. oben) wird ein Teil der organischen Schwefelverbindungen adsorbiert, ferner wäre es auch möglich, das Gas durch Tiefkühlung quantitativ von diesen Stoffen zu befreien. Meistens ist man jedoch angewiesen, diese Verbindungen, insbesondere deren Hauptanteil, den Schwefelkohlenstoff, katalytisch in Schwefelwasserstoff umzuwandeln, da auch andere Verfahren, wie Auswaschen des Gases mit Kalziumsulfhydratlösung unter Bildung von Thiokarbonaten, mit Anilin unter Zusatz von Eisenoxyd als Katalysator und mit Mineralölen zu keinen praktischen Erfolgen geführt haben, da die Reinheit des Reingases auf weniger als 1 g Schwefel in 100 cbm herabgedrückt werden muß, um baldige Vergiftung des Katalysators zu vermeiden.

Thermische Zersetzung allein, in Gegenwart von Wasserdampf oder von Bimsstein, zeitigte keine befriedigenden Ergebnisse[1]), ebensowenig gelang es, den Schwefelkohlenstoff in Gasen bei 350—450° durch Metalle quantitativ zu zersetzen. Die ersten wesentlichen Erfolge erzielte *Evans*[2]), der nach Vorversuchen mit Magnesium, Aluminium, Edelmetallen, Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel feinverteiltes Eisen und Nickel bei 400—440° in technischem Maßstab zur Schwefelreinigung benutzte. Der Gehalt an organischen Schwefelverbindungen im Leuchtgas sank hierbei von 8,0 g auf 1,6 g in 100 cbm Leuchtgas. Schwierigkeiten bereitete jedoch die nur kurze Lebensdauer des Kontaktes von nur etwa einem Monat, die Regenerierung mittels Luftdruckblasens benötigte darauf ungefähr sieben Tage. Diese Ergebnisse wurden im wesentlichen von *Matwin*[3]) bestätigt.

Grundlegende Versuche verdanken wir *F. Fischer* und seinen Mit-

[1]) *Witzeck*, Gas und Wasserfach **46**, 21, 41, 67, 84, 144, 164 (1903).
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **34**, 9 (1915).
[3]) Gas und Wasserfach **52**, 602 (1909).

arbeitern[1]), die systematisch die verschiedensten Metalle, in Pulverform auf Asbest, Bimsstein oder keramischen Massen niedergeschlagen, untersuchten. Bei folgenden Metallen konnte der Schwefelgehalt des Gases auf weniger als 1 g in 100 cbm herabgesetzt werden: Cu 400°, Pb 400°, Bi 450°, $CuPbCr_2O_3$ 350°, Ag 250°, Au 300°; Zinn und Antimon waren dagegen fast unwirksam.

Neben der Fähigkeit der katalytischen Umwandlung von organischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff ist jedoch streng darauf zu achten, daß keinerlei andere katalytischen Umwandlungen vor sich gehen, etwa Methanbildung aus Wassergas über Nickel, und daß die Wirkungsdauer des Kontaktes auch genügend lange anhält. Nach *F. Fischer* und seinen Mitarbeitern haben sich hierbei als besonders gut versilberter Asbest und Mischkatalysatoren, wie $CuPbCr_2O_3$, erwiesen, die während monatelanger Versuche in einer halbtechnischen Anlage einwandfrei gearbeitet haben. Die Wirksamkeit dieser Kontakte verringerte sich nicht, ebenso konnten keine Störungen durch etwaige Kohlenstoffabscheidungen festgestellt werden. Die Reaktion verläuft intermediär über die entsprechenden Metallsulfide, die darauf in der reduzierenden Wasserstoffatmosphäre wieder zu Metall und Schwefelwasserstoff reduziert werden.

Neben diesen Metallen haben sich auch Eisen und andere[2]) als brauchbare Schwefelkontakte gezeigt. Hierbei ist nur streng darauf zu achten, daß das verwandte Eisen auch nicht Spuren von Alkali oberflächlich enthalten darf, da andernfalls bei Anwendung kohlenoxydhaltiger Gase Kohlenstoffabscheidung auftritt, die binnen kurzer Zeit die gesamte Apparatur verstopfen kann.

In anderen Fällen, in denen z. B. Wasserstoff oder andere Gase von organischen Schwefelverbindungen zu reinigen sind, hat sich der *Carpenter-Evans*-Prozeß[3]) als sehr geeignet erwiesen, nach dem die Entschwefelung bei 420° durch Nickel allein oder besser durch mit 1% Thoriumoxyd aktiviertem Nickel[4]) erfolgt, oder ein Verfahren der *I. G. Farbenindustrie*, nach dem schwefelhaltige Gase nach Vorreinigung mit A-Kohle und Silikagel mit Wasserdampf gemischt bei 300° über Molybdän geleitet werden.

Als automatische Prüfung zur qualitativen Bestimmung der Arbeitsweise von H_2S-Reinigungsanlagen sei die Methode von *W. H. Fulweiler*[5]) erwähnt, nach der ein geringer Teilstrom des gereinigten Gases auf ein langsam bewegtes Band aufströmt, das mit Bleiazetat oder anderen Indikatoren getränkt ist, worauf ein H_2S-Gehalt des Gases an der veränderten Färbung sofort erkannt werden kann.

[1]) D. R. P. 448 298; E. PP. 254 288, 282 634.
[2]) *Gewerkschaft Mont-Cenis*, E. P. 276 687.
[3]) Proc. Royal Soc. London A **105**, 626 (1924).
[4]) Journ. Soc. chem. Ind. **34**, 9 (1915). [5]) E. P. 227 030.

34. Entfernung von Phosphorwasserstoff und anderen Katalysator-Giften aus Azetylen.

Technisches, durch Zersetzung von Kalziumkarbid mit Wasser hergestelltes Azetylen ist stets durch Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak verunreinigt, Stoffe, die auf Katalysatoren stärkste Giftwirkungen ausüben und daher quantitativ entfernt werden müssen. Insbesondere ist es der beträchtliche Phosphorwasserstoffgehalt des Rohazetylens (0,01—0,05%), der unbedingt vernichtet werden muß, um das Azetylen für synthetische Zwecke verwendbar zu machen.

Das bekannteste Verfahren zur Reinigung von Azetylen beruht auf der Anwendung von Gasreinigungsmassen, deren wirksamen Bestandteil oxydierende oder ausfällende Stoffe bilden. So besteht die oxydierende Gasreinigungsmasse von *P. J. Grayson*[1]) aus einem Gemisch von Eisenoxychloriden mit Quecksilberchlorid und gefälltem Mangansuperoxyd, das auf Kieselgur aufgetragen ist, ferner die der *Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron*[2]) (Griesogen) aus einem Gemisch basischer Kalzium- oder Magnesiumhypochlorite, Heratol aus Chromsäure[3]), und Katalysol aus Eienoxychloriden mit Kupfersalzen und Braunstein. Als fällende Masse sei Trankolin, hauptsächlich Kupferchlorür in salzsaurer Lösung, genannt.

Nach *F. Ullmann* wird Heratol folgendermaßen hergestellt: 20 kg Natriumbichromat werden in 25 l Wasser aufgelöst, dazu 15 l konzentrierte Schwefelsäure langsam unter Rühren zugefügt und die erkaltete Lösung mit 30—35 kg Kieselgur in der Drehtrommel gemischt, worauf ein gebrauchsfähiges fast trockenes staubförmiges Pulver erhalten wird.

Je nach der Menge der Fremdstoffe genügt 1 kg dieser Reinigungsmasse zur Reinigung von 10—40 cbm Azetylen.

Eine wirksame Regenerierung und mehrmalige Verwendbarkeit der Massen durch Stehenlassen an Luft ist nur bei den eisenhaltigen möglich, daher ist man teilweise dazu übergegangen, die trockene Reinigung durch eine kontinuierliche nasse Wäsche zu ersetzen. So verwendet *Dr. A. Wacker, die Gesellschaft für elektrochemische Industrie*[4]) Sublimatlösungen, denen zwecks Verhinderung des Schäumens Ferrochlorid zugesetzt wird und deren Regenerierung durch Einheiten von Chlor kontinuierlich erfolgt. Gute Erfolge hat auch das *Elektrizitätswerk Lonza*[5]) mit alkalischer Hypochloritlösung erzielt. Die Bildung von freier unterchloriger Säure wird durch zugefügtes Alkalikarbonat verhindert. Diese Lösung wird durch elektrolytische Oxydation an Graphitanoden unter Zusatz von Kaliumchromat regeneriert.

---

[1]) Dän. P. 82 126. [2]) F. P. 596 840; D. R. P. 437 929.
[3]) Schwz. P. 105 197; F. PP. 564 441, 32 598.
[4]) D. R. P. P. 346 311, 391 917; Schwz. P. 96 321. [5]) D. R. P. 391 382.

Aktive Kohle läßt sich ebenfalls zur Vernichtung des Phosphorwasserstoffes verwenden.[1]) Zu diesem Zweck wird das Rohgas, mit der theoretisch notwendigen Menge Luft gemischt, über auf 80—100° erhitzte A-Kohle geleitet, wobei eine Oxydation zu Phosphorsäure stattfindet. Letztere kann nach Erschöpfung der Kohle mit Wasser extrahiert werden und bildet ein wertvolles Nebenprodukt. Eine Beschleunigung der Oxydation tritt ein bei Zugabe geringer Mengen HCl zum Gas oder durch Imprägnieren der Kohle mit Zink-, Magnesium-, Aluminiumchlorid, Bromwasserstoffsäure, Essig- oder Ameisensäure. Das Reingas muß zur Entfernung der Säuren mit Sodalösung gewaschen werden.

III. Gaserzeugung.

Ein wichtiges Kapitel, das bei der Besprechung von organisch-chemischen katalytisch bedingten Reaktionen mit in den Kreis der Betrachtungen einbezogen werden muß, ohne daß es infolge der Gedrängtheit des vorhandenen Raumes und der überaus großen Stoffülle erschöpfend behandelt werden kann, ist die Herstellung der für viele Reaktionen notwendigen Gase, insbesondere von Wasserstoff, Kohlenoxyd und anderen aus Kohle gewinnbaren Gasen.

Es seien daher nur die wichtigsten einschlägigen Verfahren, insbesondere vom chemischen Standpunkt aus betrachtet, kurz angeführt. Die reinste Wasserstoffquelle für Hydrierungen bildet der Elektrolytwasserstoff, der frei von den geringsten Spuren von Kontaktgiften oft von Hydrierungsanlagen aus chemischen Werken, die Chlor-Alkali-Elektrolyse betreiben, in eigenen Rohrleitungen bezogen wird. Daneben finden sich reiche Wasserstoffquellen im Kokerei- und besonders im Wassergas, die in immer steigendem Maße zur Reingasdarstellung herangezogen werden. Die Trennung von Koksofengas durch teilweise oder völlige Verflüssigung bietet Möglichkeiten, in sehr wirtschaftlicher Weise sämtliche technisch wichtigen Gase im völlig reinen Zustand zu erhalten, die auf chemischem Wege nur auf verhältnismäßig teurem Wege rein dargestellt werden können.

Bereits *Dewar*, einer der Pioniere auf dem Gebiete der Kältetechnik, zeigte, daß aus Leuchtgas durch Abkühlung mit flüssiger Luft unter Abscheidung der leichter zu verflüssigenden Anteile ein wasserstoffreiches Restgas erhalten werden kann[2]), und 1892 ließ sich *Parkinson*[3]) ein Verfahren zur Herstellung reinen Wasserstoffes durch teilweise Verflüssigung schützen. Dennoch bedurfte es noch langjähriger Arbeiten von *Bronn*, *Linde* und *Claude*, ehe diese Verfahrensart sich den Weg in die Technik

[1]) Dr. *A. Wacker*, *Konsortium für elektrochemische Industrie* D. R. PP. 379 337, 387 391; Schwz. P. 101 574; E. P. 184 184; F. P. 554 532.
[2]) *d'Arsonval*, Journ. Chim. phys. **26**, 447 (1902). [3]) E. P. 4411.

ebnen konnte. Die mittlere Zusammensetzung von Koksofengas und Wassergas in Volumprozenten ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Koksofengas	Wassergas
Wasserstoff	45—60	annähernd 50
Stickstoff	5—22	,, 4,5
Kohlenoxyd	5— 7	,, 40
Sauerstoff	0,1— 1	,, 0,1
Methan	22—28	,, 0,5
Äthylen	1— 1,5	—
Äthan	0,5— 1	—
Propylen und höhere Olefine	0,3—0,5	—
Kohlendioxyd	2—3,5	5

Hieraus sieht man, daß der Gehalt des Koksofengases an seinen einzelnen Bestandteilen recht verschieden sein kann, insbesondere zeigt der oft hohe Stickstoffgehalt, daß Undichtigkeiten der Koksofenkammern, ferner aber auch Art und Zusammensetzung der verwendeten Kohle maßgeblichen Einfluß auf die Koksofengaszusammensetzung ausüben können.

Linde wandte sich vor dem Kriege besonders der Zerlegung von Wassergas in reinen Wasserstoff und ein etwa 85prozentiges Kohlenoxyd zu, der im Werk Oppau der *B. A. S. F.* zur Ammoniaksynthese diente. Erst etwa 1915 wurde dann dieses Verfahren zugunsten des Kontaktverfahrens, das gleichzeitig die für die Ammonsulfatherstellung notwendige Kohlensäure lieferte, verlassen.

Diese Zerlegung von Wassergas besitzt gegenüber der von Koksofengas den Vorteil, daß die Anlagen nicht an die Steinkohlenbergbaugebiete gebunden sind, sondern überall errichtet werden können, wo die Zufuhr von Koks nicht erschwerten Bedingungen unterliegt. Unter Atmosphärendruck lassen sich Wasserstoff-Kohlenoxydgemische noch nicht zerlegen, da der Siedepunkt des Kohlenoxyds bei — 192°, sein Erstarrungspunkt bei — 207° liegt; erst unterhalb 197° beginnt ein Teil des CO gemäß seines Partialdruckes von 0,5 Atmosphären sich zu verflüssigen, und bei 205° würde das tiefgekühlte Gas noch 14% CO enthalten. Diese Schwierigkeit läßt sich dagegen beim Arbeiten unter erhöhtem Druck vermeiden, beim Komprimieren des Wassergases auf 50 Atmosphären und Kühlen auf — 197° beträgt der Druck des Wasserstoffes 49,5 Atmosphären, des Kohlenoxyds nur 0,5 Atmosphären, so daß ein technisch reiner Wasserstoff von 97,5—98,5% Wasserstoffgehalt erhalten wird. Die Erniedrigung der Kondensationstemperatur wirkt in sehr hohem Maße auf den Partialdruck von CO und N_2 und damit gleichzeitig auf den Reinheitsgrad des Wasserstoffes ein.

Wassergas enthält an sonstigen Verunreinigungen nur geringe Mengen an Schwefelwasserstoff, organischen Schwefelverbindungen, Kohlensäure

und Wasserdampf, die leicht durch eine Vorkühlung vermittels flüssigen Ammoniaks entfernt werden können, worauf das Gas, ohne Schwierigkeiten zu bereiten, der Verflüssigung zugeführt wird.

Die Verflüssigung von Koksofengas wurde zum ersten Male von *J. Bronn* und den *Rombacher Hüttenwerken*[1]) angeregt. Infolge des Krieges kam dieses Verfahren jedoch erst im Jahre 1917 in einer Versuchsanlage in Oberhausen zur Verwirklichung, in der Koksofengas zerlegt und ein technisch reines Methan gewonnen wurde. *Bronn* ging zunächst von dem Gedanken aus, das wertvolle und reaktionsfähige Äthylen aus Steinkohlengas zu gewinnen; je mehr er sich jedoch mit diesem Problem beschäftigte, um so mehr kam er zu der Erkenntnis, daß dieses mehr oder weniger auch in bezug auf die anderen Hauptbestandteile des Koksofengases zutreffen würde und die Lösung der Aufgabe darin bestehe, das Gas völlig in seine Bestandteile zu zerlegen. Die Verflüssigungstemperaturen der wichtigsten Bestandteile der Koksofengase liegen bei Atmosphärendruck wie folgt verteilt:

Äthylen	— 103,7°
Methan	— 161,4°
Kohlenoxyd	— 192°
Stickstoff	— 195,6°
Wasserstoff	— 252,6°.

Bei der fraktionierten Tiefkühlung unter Atmosphärendruck gelingt es infolge der Partialdrucke der Einzelbestandteile nicht, dieselben in reinem Zustande zu isolieren, es ist vielmehr notwendig, entweder die Verflüssigung unter Druck, wobei sie bereits bei weniger tiefen Temperaturen erfolgt, vorzunehmen oder die kondensierten Produkte fraktioniert zu rektifizieren. Bei dem weiteren Ausbau des Verfahrens zeigte es sich, daß der von *Linde* für die Verflüssigung der Luft vorgezeichnete Weg hierfür nicht geeignet war, da der *Thomson-Joule*-Effekt - starke Abkühlung des hochkomprimierten Gasgemisches bei dessen Expansion - für die einzelnen Bestandteile des Koksofengases ganz verschieden groß ist, bei Methan sind die entsprechenden Werte größer als für Luft, bei Wasserstoff dagegen teilweise negativ oder ganz verschwindend klein. Es empfiehlt sich daher die Anwendung eines äußeren Kühlmittels, wie flüssige Luft oder verflüssigter Stickstoff.

Verstopfungen durch Eisbildung von Dämpfen höherer Kohlenwasserstoffe werden bei gemeinsamer Abscheidung mit verflüssigtem Äthylen-Methan, in dem diese sehr gut löslich sind, vollständig vermieden. Das verflüssigte Methangemisch wird bei dessen Rektifikation in äthylenreiches Methan (Methan-B) und reines, etwa 96prozentiges Methan (Methan-R)

[1]) D. R. P. 301 984.

zerlegt, während die Restgase nach Abscheidung des Kohlenoxyds nur noch aus Wasserstoff (98 %) bestehen.

Bereits im Jahre 1903 begann auch *G. Claude*, das Problem der Gewinnung von Wasserstoff aus Gasgemischen in Angriff zu nehmen, die damaligen Versuche scheiterten jedoch daran, daß Wasserstoff sich bei seiner Expansion im Temperaturbereich oberhalb von —140° C nicht abkühlt, sondern erwärmt und daher nicht für die Erzeugung von Kälte Verwendung finden kann. *Linde* löste dieses Problem durch Abkühlen des expandierten Wasserstoffes vermittels Stickstoffes.

Erst nach seinen Erfahrungen auf dem Gebiete der Luftverflüssigung wandte sich in der Nachkriegszeit auch *G. Claude* der Zerlegung der Koksofengase zu.[1]) Die erste von ihm erbaute Anlage wurde im Jahre 1925/26 in Belgien in der Ostender Kokerei der *Soc. Semet-Solvay et Piette* errichtet und ist für eine tägliche Aufarbeitung von etwa 80 000 cbm Koksofengas bestimmt.

Nach *Claude*[2]) können die höheren Kohlenwasserstoffe bereits durch Auswaschen mit Schwerölen unter Druck gewonnen werden, dieses vorgereinigte Gas wird darauf nach Entfernung der Kohlensäure tiefgekühlt und somit von den letzten Spuren von Wasserdampf, Benzol und Kohlenwasserstoffen befreit. Das Restgas wird darauf zur Zerlegung in seine Bestandteile in zwei Stufen kondensiert, in der ersteren die Hauptmenge des Methans, in der zweiten Kohlenoxyd und Stickstoff. Durch weiteres Abkühlen können diese beiden Komponenten ebenfalls restlos entfernt werden, und man erhält somit einen reinen Wasserstoff mit nur noch 0,5 % Kohlenoxyd als Verunreinigung, der für katalytische Zwecke äußerst wertvoll ist, da er Kontaktgifte, wie anorganische und organische Schwefelverbindungen, Zyanwasserstoff und andere, auch nicht in Spuren enthält. Der geringe Gehalt an Kohlenoxyd kann zwar je nach dem Prozeß, zu dem der Wasserstoff verwendet werden soll, unter Umständen als Gift wirken, wie bei dem Ammoniakverfahren, das Gas wird in diesem Falle jedoch bei 1000 Atmosphären über Kontakte geleitet, die das Kohlenoxyd zerstören. Das Verfahren kann auch wie folgt abgeändert werden. Das Kohlengas wird in Skrubbern mit flüssigem Stickstoff gewaschen, wodurch sämtliche Bestandteile bis auf einen Teil des Kohlenoxyds, verdampfenden Stickstoff und den Wasserstoff kondensiert werden. Die *l'Air Liquide, Société pour l'Étude et l'Exploitation des Procèdes Georges Claude*, hat bereits mehrere derartige Anlagen in Betrieb gestellt, die zwölf größten von diesen verarbeiten in der Stunde 6000 cbm Gas und haben seit Inbetriebnahme ohne

[1]) Vgl. *Claude*, Flüssige Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff; Leipzig 1920. *P. Borchardt*, Gas und Wasserfach **70**, 562 (1927).

[2]) D. R. PP. 339 490, 368 464; F. PP. 329 839, 545 626, 594 530, 594 711, 597 141, 30 781; E. PP. 174 327, 195 598, 195 950, 197 302.

Störung zur völligen Zufriedenheit gearbeitet. Die Apparate sind konstruktionsmäßig fast ebenso einfach wie Stickstoffgewinnungsanlagen gebaut, die namentlich für die Herstellung von Zyanamid Verwendung finden.

Neben dem Wasserstoff bilden die verflüssigten Anteile weitere wertvolle Produkte. Das verflüssigte Gemisch wird fraktioniert destilliert und so Äthylen, Kohlenoxyd und Methan von hohem Reinheitsgrad gewonnen, die übrigen Anteile bilden ein wertvolles Gasgemisch von hohem Heizwert. Äthylen wird auf Äthylalkohol und Lösungsmittel weiterverarbeitet. Methan dient in der chemischen Industrie als wertvolles Ausgangsmaterial für verschiedene Synthesen, die in naher Zukunft noch mehr an Bedeutung zu gewinnen scheinen, Kohlenoxyd wird katalytischen Hydrierungen, wie der Methanolsynthese, zugeführt.

Bemerkenswert ist auch das Verfahren der *Compagnie des Mines de Béthune* und der *American Society L'Azote*, die die Verflüssigung ebenfalls nach dem *Claude*-Prozeß durchführen, dabei jedoch folgende Abänderung getroffen haben. Das aus Stickstoff und Wasserstoff bestehende Endgasgemisch, das noch zu 5% Kohlenoxyd enthält, wird unter einem Druck von 1000 Atmosphären und unter Erhitzen über Methanolkontakte geleitet, wobei das Kohlenoxyd zu Methylalkohol reduziert wird, der sich nach Abkühlen unter dem herrschenden Druck in flüssigem Zustand abscheidet, worauf der gereinigte Wasserstoff anderen Verwendungszwecken zugeführt werden kann.

Nach dem *Claude*-Verfahren können aber auch andere Gase aufgearbeitet werden und dabei wertvolle Ausgangsmaterialien bilden, so hat *J. Delorme*[1]) Steinkohlenschwelgas einer sehr minderwertigen Kohle pro Kubikmeter in folgende Anteile zerlegt: 130 g Dämpfe, 7—8% Äthylen, 55% Methan, 6% Kohlenoxyd und 15% Wasserstoff. Die Dämpfe werden durch fraktionierte Destillation in ihre einzelnen Anteile zerlegt, das kondensierte Gas bildet ein wertvolles Gemisch von Methan und Äthylen für mannigfache Synthesen.

Eingehende Aufstellungen über die Unkosten für die Koksofengaszerlegung bringt *P. Borchardt.*[2]) Ohne Berücksichtigung einer nutzbringenderen Verwendung der Restgase, die insbesondere für Äthylen und Methan kaum in Frage zu stellen ist, sondern bei deren Rückgabe in das Gasleitungsnetz belaufen sich die Kosten zur Herstellung von 1 cbm reinem Wasserstoff bei einer stündlichen Gaszerlegung von etwa 5000 cbm Koksofengas nach dem *Bronn-Linde*-Verfahren auf einen Gesamtpreis von 4,64 Pf. / cbm. Dieser Wert würde sich bei einer nutzbringenden Verwertung

[1]) Vortrag, gehalten auf dem 2. Internationalen Kohlenkongreß in Pittsburg 1928. [2]) Gas und Wasserfach **70**, 562 (1927).

der gleichzeitig anfallenden obengenannten Nebenprodukte noch erheblich senken.

Die *I. G. Farbenindustrie* nimmt für ihre Wasserstofferzeugung Wassergas als Ausgangsmaterial und verwandelt das darin enthaltene Kohlenoxyd durch Umsetzung mit Wasserdampf in Gegenwart von Eisenkatalysatoren in Wasserstoff und Kohlensäure, die durch Auswaschen mit Wasser unter einem Druck von 20 Atmosphären entfernt wird. Als Ausgangsmaterial für die Wassergaserzeugung diente bisher Steinkohlenkoks, während seit kurzer Zeit in einem neuen von *Winkler* erfundenen Generator auch Rohbraunkohle in feingemahlener Form Verwendung finden kann.[1]) Die Wassergaserzeugung kann nach *J. W. Cobb*[2]) auch durch Zusätze von Katalysatoren bei tieferer Temperatur und erhöhter Geschwindigkeit durchgeführt werden. Besonders Zusätze von Kalk, Soda und Pottasche haben sich als günstig erwiesen, während die in der Kohlenasche enthaltenen Oxyde des Siliziums und Aluminiums auf den Prozeß wirkungslos bleiben. Das gleiche gilt auch für das $CO_2 + C = 2\,CO$-Gleichgewicht. Die folgende Tabelle gibt eine gute Übersicht über die Wirkungsweise der verwendbaren Katalysatoren.

Koks und -zusätze	Eintretendes Gas	Geschw. in Litern Stde.	Vergaster Koks g/Stde.	$^0/_0$ CO_2 im abströmenden Gas	$^0/_0$ CO im abströmenden Gas	Temp. ^{0}C
10 g Koks	Wasserdampf	2,5	1,15	5,2		1000
desgl. $5^0/_0$ Fe_2O_3 .	,,	21,9	10,5	5,0		1000
desgl. $5^0/_0$ CaO . .	,,	11,2	5,2	5,4		1000
desgl. $5^0/_0$ Na_2CO_3	,,	21,0	—	0,4		1000
10 g Koks	,,	10,0	0,9	18,0		8000
desgl. $5^0/_0$ Na_2CO_3	,,	10,0	5,8	1,7		8000
10 g Koks	CO_2	6			47,8	1000
desgl. $5^0/_0$ Fe_2O_3 .	,,	6			93,0	1000
desgl. $5^0/_0$ CaO . .	,,	6			95,0	1000
desgl. $5^0/_0$ Na_2CO_3	,,	6			97,0	1000
10 g Koks	,,	6			14,0	900
desgl. $5^0/_0$ Fe_2O_3 .	,,	6			70,0	900
desgl. $5^0/_0$ CaO . .	,,	6			63,0	900
desgl. $5^0/_0$ Na_2CO_3	,,	6			82,0	900

Eine weitere technische Wasserstoffquelle ist das Methan, wobei als Ausgangsprodukt zumeist Erdgas verwendet wird. Nach *M. Mayer* und *Altmayer*[3]) ist das Gleichgewicht $CH_4 = C + 2\,H_2$ folgendermaßen von der Temperatur abhängig:

[1]) *Krauch*, Erdöl und Teer 727 (1927).
[2]) Chemistry and Industry **46**, 845 (1927.
[3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 2134 (1907).

Temperatur	300°	400°	500°	600°	700°	800°	850°
CH_4 in Prozent . .	96,9	86,2	62,5	31,7	11,0	4,4	1,6
H_2 in Prozent . .	3,1	13,8	37,5	68,3	88,9	95,6	98,4

Bei Temperaturen von etwa 1200° stellt sich das Gleichgewicht der Methanzersetzung so schnell ein, daß das Verfahren technisch durchführbar ist.[1]) Ein wertvolles Nebenprodukt bildet der gleichzeitig anfallende Ruß[2].) Weitere Darstellungsmethoden wie das *Messerschmidt*verfahren sind in der einschlägigen Literatur beschrieben; soweit sie im Rahmen dieses Bändchens zu behandeln sind, finden sie sich unter den entsprechenden Kapiteln.

Bevor nun in den einzelnen Kapiteln die verschiedenen Gruppen der Katalyse näher besprochen werden sollen, sei zunächst eine Zusammenfassung über die allgemeine Verwendbarkeit von Katalysatoren in den einzelnen Reaktionen gegeben.

Die meisten und wertvollsten Ergebnisse bei der Auffindung von katalytisch bedingten oder geförderten Prozessen liefert zumeist das Experiment, dennoch können aus der Fülle des bisher vorliegenden Materials auch allgemeine Schlußfolgerungen gezogen werden, die als Führer bei weiteren Forschungen dienen können. Für eine bestimmte Art katalytischer Reaktionen findet man auch meist bestimmte Katalysatorgruppen wirksam, während letztere für andere Reaktionsgruppen unwirksam sind, also somit eine spezifische Wirksamkeit.

Als Kontakt für katalytische Hydrierungen und Reduktionen werden zumeist Metallkatalysatoren, wie Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen, Platin verwendet. Ebenso ist es auch seit längerer Zeit bekannt, daß eine bestimmte Gruppe schwer reduzierbarer Oxyde von Elementen mit hohem Atomgewicht Dehydrierungen beschleunigt, die wiederum umgekehrt wirksam schwach hydrierend wirken und z. B. die Hydrierung von Kohlenoxyd zu Methanol befördern, während Metallkatalysatoren bei der Reduktion von Kohlenoxyd sofort Methan bilden würden. Die mit diesen oxydischen Katalysatoren gemachten Erfahrungen berechtigen ferner zu der Schlußfolgerung, daß sie in ihrer Struktur gegen Zerstörung durch Hitze und Vergiftung widerstandsfähiger sind. Dies ist auch ein Grund dafür, daß sie bei der Veredlung von Brennstoffen oder deren Vergasungsprodukten immer mehr Eingang finden. In der sehr reichhaltigen Patentliteratur über dieses Gebiet der hydrierenden Umwandlung von Kohlenoxyd findet man daher

[1]) *Dominick*, Przemysl Chemiczny **9**, 1 (1915).

[2]) D. R. PP. 257 115, 289 065, 290 883, 305 455; E. PP. 158 891, 159 823; A. PP. 1 107 926, 1 129 925, 1 174 511, 1 168 931, 1 220 391.

[3]) D. R. P.

die Verwendung von reinen Metallkatalysatoren nur seltener erwähnt, fast stets dagegen Oxyde des Molybdäns, Vanadins, Chroms, Aluminium-, Magnesium- oder Zinkoxyd als Zusatz und Kaliumkarbonat als Aktivator. Metallkatalysatoren dagegen würden durch die stets vorhandenen Schwefelverunreinigungen der Kohlenprodukte, falls diese nicht restlos entfernt werden, zu bald in ihrer Wirksamkeit gelähmt, anderseits auch die Hydrierung zu intensiv auf Hydrierungsendprodukte, wie Methan, und nicht auf die wertvollen Zwischenprodukte ausdehnen.

Für katalytische Hydratationen und Dehydratationen besitzt u. a. die Gruppe der seltenen Erden besondere Wichtigkeit, dies gilt insbesondere für die Oxyde des Thoriums, Wolframs, Aluminiums, Siliziums, Titans und Zirkons, während die obenerwähnten Oxyde Hydrogenisationskontakte darstellen. Chromoxyd nimmt zwischen beiden Reaktionsarten eine Mittelstellung ein, es bildet einerseits einen guten Verstärker als Zusatz zu Zinkoxyd, anderseits befördert es jedoch auch Dehydratationen und Hydratationen. Der Einfluß von Alkali ist bei der Methanolsynthese besonders augenscheinlich. Die Gegenwart von nur Spuren an Alkali im Zinkoxydkontakt verändert die Reaktionsprodukte von Methylalkohol in Alkoholgemische, die vorwiegend aus höheren Homologen des Methanols bestehen.

Für Oxydationsreaktionen bilden die Metalle der Platingruppe und Oxyde und Salze von Elementen, die in mehreren Oxydationsstufen bestehen können, das wichtigste Kontaktmaterial, insbesondere Verbindungen des Thoriums, Wolframs, Vanadiums und Molybdäns. Die Unempfindlichkeit dieser Stoffe gegen Kontaktgifte erhellt besonders aus der Tatsache, daß z. B. Vanadiumpentoxyd einen guten Kontakt für die Oxydation von SO_2 in SO_3 darstellt und in seiner Wirksamkeit von Kontaktgiften wie Arsen und Schwefelverbindungen kaum gehemmt wird.

Für die Klasse der katalytisch bedingten oder beschleunigten Polymerisationsreaktionen, die im einzelnen noch nicht eine derartig umfassende Bearbeitung erfahren hat wie die anderen Zweige, da die entstehenden Reaktionsprodukte ihrer Beurteilung und chemischen Analyse oft erhebliche Schwierigkeiten entgegensetzen, seien als Kontakte insbesondere Kalziumoxyd, Zink-, Aluminium-, Zinn- und Antimonchlorid, Alkaliperoxyde, Alkali, Alkalimetall, Alkalisulfide und Schwefel genannt.

IV. Stabilisierung organischer Verbindungen gegen Autoxydation durch negative Katalysatoren.

35.

Instabile organische Verbindungen, die der Autoxydation an Luft unterworfen sind, können durch negative Katalysatoren stabilisiert werden. Die negative Aktivität ist verschieden je nach der Natur der autoxydablen Substanzen und in starkem Maße von deren Konzentration abhängig; als Katalysatoren im negativen Sinne dienen ebenfalls leicht oxydable Körper, meist im Verhältnis 1 : 1000 angewandt. So wird Benzaldehyd[1]) von Hydrochinon, anderen Phenolen, Pyragallol, Naphthol, Tannin, Jodwasserstoffsäure, jodwasserstoffsauren organischen Salzen, Alkyljodiden, Jodoform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefel, Phosphorsesquisulfid, Sulfiden, Aminen, Nitrilen, Karbaminen, Urethanen, anorganischen Schwefel-, Arsen-, Antimon-, Wismut- und Vanadinverbindungen gegen Autoxydationen stabilisiert.

Ebenso kann Akrolein[2]) durch Zusatz geringer Mengen negativ wirkender Katalysatoren, wie Pyrogallol, Hydrochinon vor Polymerisationen geschützt werden.

Ferner können nach Angaben der *British Thomson-Huston Co.*[3]) Mineralöle und Transformatorenöle vor Oxydation mit Luftsauerstoff durch Zusatz von Hydrochinon stabilisiert werden.

V. Katalytische Oxydationen.

36.

Das umfangreiche Gebiet der Oxydation organischer Verbindungen kann zunächst je nach der Art der angewandten Oxydationsmittel untergeteilt werden in Oxydationen a) mit sauerstoffhaltigen Gasen, Luft oder reinem Sauerstoff, die das umfassendste und wichtigste Gebiet darstellen, ferner b) mittels anorganischer oder organischer Verbindungen, wie Wasser oder Kohlendioxyd, die in gleichem Maße wie sie oxydieren, selbst reduziert werden.

Die Einwirkungen des Sauerstoffs auf organische Verbindungen können nach *Sabatier* weiter in folgende drei Gruppen eingeteilt werden:

1. Oxydationen, die unter bestimmten Temperatur- oder Druckverhältnissen bei der Einwirkung von Sauerstoff auf oxydierbare Körper von selbst eintreten;

[1]) *Ch. Moureu* und *Ch. Dufraisse*, Journ. Soc. chem. Ind. **47**, 819 (1928).
[2]) *Ch. Moureu*, *Ch. Dufraisse* und *P. Robin*; D. R. P. 340 871; Compt. rend. de l'acad. des sciences *170*, 26 (1920). [3]) E. P. 212 928.

2. Oxydationen (Autoxydationen), die von der Anwesenheit bestimmter „Autoxydatoren“ abhängig sind und bereits bei Normaltemperatur verlaufen;
3. Oxydationen, die meist bei erhöhter Temperatur und nur in Gegenwart von Sauerstoffüberträgern „Katalysatoren“ stattfinden.

Zu der ersten Gruppe von Oxydationen gehören demnach sämtliche Reaktionen, die unter bestimmten Druck- oder Temperaturbedingungen mit sauerstoffhaltigen Gasen von selbst verlaufen, wie die Oxydation von Kohlenoxyd mit Sauerstoff bei erhöhter Temperatur. Dieses Beispiel zeigt jedoch, daß auch in derartigen Fällen Katalysatoren eine wichtige Rolle spielen können, es sei in diesem Falle nur auf die Katalysatoren Hopkalit und ähnlich zusammengesetzte Kontakte der *Auergesellschaft* verwiesen, die bereits bei gewöhnlicher Temperatur die Oxydation des Kohlenoxyds bewirken, während ohne Verwendung von Katalysatoren hierzu eine Temperatur von etwa 250^0 notwendig ist.

Ebenso ist nach den neuesten Untersuchungen von *Ch. Dufraisse* und *Ch. Moureu* bei Autoxydation organischer Verbindungen stets die Gegenwart von Spuren von Katalysatoren notwendig. Diese Autoren haben gezeigt, daß sehr leicht autoxydable Körper in reinster Form unverändert haltbar sind, daß jedoch die fast stets in diesen enthaltenen Verunreinigungen, wie Spuren von Kondensationsprodukten, Wasser, H·- oder OH-Ionen, Salze, Alkali, Eisen, Staubteilchen bereits als Katalysator wirksam sind und die Autoxydation bewirken.

Das wichtigste Gebiet der katalytischen Oxydationen umfaßt jedoch jene, in denen die Oxydation nur in Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Chromaten, Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd, Permanganat und anderen verläuft, wobei erst die Verwendung von Katalysatoren die Oxydation durch Luftsauerstoff bewirkt, wie die katalytische Oxydation von Anthrazen zu Anthrachinon zeigt.

Diese Gruppe läßt wieder unterscheiden zwischen katalytischen Oxydationen in der festen, flüssigen oder gasförmigen Phase, wobei die letzteren die größte Verbreitung gefunden haben. Bei diesen Reaktionen ist jedoch streng darauf zu achten, daß die Temperatur der Selbstentzündlichkeit des Dampf-Luft-(Sauerstoff-)gemisches nicht erreicht wird, da andernfalls eine explosionsartige Verbrennung des zu oxydierenden Körpers zu Kohlendioxyd und Wasser und nicht zu dem gewünschten intermediären Zwischenprodukt stattfinden würde. Die Temperaturen der Dampf-Luftgemische müssen demnach in jedem Teil der Apparatur zumindest 50—100^0 niedriger sein als die niedrigste Selbstentzündungstemperatur des Gemisches, damit explosionsartige Störungen mit Sicherheit vermieden werden können.

H. J. Masson und *W. F. Hamilton*[1]) haben aus diesen Gesichtspunkten heraus die niedrigsten Selbstentzündungstemperaturen von Gemischen der verschiedenartigsten reinen organischen Verbindungen und Luft bei Atmosphärendruck untersucht und gleichzeitig die Einflüsse von Gefäßwandungen durch Bestimmung der Selbstentzündlichkeit der Gemische in Platin-, Quarz- und Glasapparaten nachgeprüft. Die nachstehenden Ergebnisse der niedrigsten beobachteten Selbstentzündungstemperaturen zeigen, daß Verbindungen mit völlig verschiedener Struktur ähnliche Selbstentzündungstemperaturen besitzen können, und daß diese bei Homologen mit steigenden Atomgewichten zumeist abnehmen. Bei vergleichenden Untersuchungen in Gefäßen aus Platin, Pyrexglas, Silber oder Gold wurden in Glasgefäßen zumeist um 10—50° tiefere Selbstentzündlichkeitstemperaturen festgestellt, Gold und Silber dagegen verhalten sich dem Platin fast gleich.

Niedrigste Selbstentzündungstemperaturen der Dämpfe nachstehender reiner Verbindungen in Mischung mit Luft bei Normaldruck in Platinapparaten.

	°Cels.
a) Kohlenwasserstoffe:	
n-Pentan	579°
n-Hexan	520°
n-Heptan	451°
n-Oktan	458°
Benzol	656°
Toluol	633°
p-Xylol	618°
Äthylbenzol	553°
Mesitylen	621°
p-Cumol	466°
b) Alkohole:	
Methylalkohol	574°
Äthylalkohol (95%)	568°
Äthylalkohol, absoluter	557°
n-Propylalkohol	540°
n-Butylalkohol	503°
i-Propylalkohol	620°
i-Butylalkohol	542°
i-Amylalkohol	518°
Äthylenglykol	522°
Glyzerin	523°
c) Aldehyde.	
Paraldehyd	541°
n-Propionaldehyd	419°
n-Butyraldehyd	408°
d) Ketone:	
Azeton	727°
Diäthylketon	608°
Äthylpropylketon	575°
Zyklohexanon	557°

	Cels
e) Säuren:	
Ameisensäure	504°
Essigsäure	599°
Propionsäure	596°
Buttersäure	552°
f) Äthylester der	
Ameisensäure	577°
Essigsäure	610°
Propionsäure	602°
Buttersäure	612°
Palmitinsäure	388°
Malonsäure	541°
g) Azetate:	
Methylazetat	654°
Äthylazetat	610°
n-Propylazetat	662°
Amylazetat (techn.)	563°
h) Äther:	
Diäthyläther (10% Alkoh.)	487°
Diäthyläther, absoluter	491°
Isoamyläther	428°
i) Sonstige Verbindungen:	
Anilin	620°
Äthylanilin	479°
o-Toluidin	537°
m-Toluidin	580°
Nitrobenzol	556°
o-Kresol	599°
m-Kresol	626°
Chloroform	1500°
Schwefelkohlenstoff	149°

[1]) Ind. Engin. Chem. **20**, 813 (1928).

Bei der katalytischen Oxydation aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe, die die wichtigsten Ausgangsmaterialien für diese chemischen Prozesse bilden, geht das allgemeine Bestreben dahin, diese in Alkohole, Aldehyde, Ketone, Karbonsäuren oder ähnliche Verbindungen umzuwandeln. Diese Oxydation wird entweder in der flüssigen Phase, meist unter erhöhtem Druck, oder in der Gasphase durchgeführt. Geeignete Katalysatoren sind insbesondere Platinschwamm, Vanadiumpentoxyd, Schwermetallsalze und nitrose Dämpfe. So wird Toluol, dem als Katalysator etwa 2% Salpetersäure zugesetzt worden ist, bei 80—100° und einem Sauerstoffüberdruck von 14 Atmosphären quantitativ in Benzaldehyd und Benzoesäure, Paraffinöl mit einem Zusatz von Salpetersäure und Vanadiumpentoxyd unter einem Anfangsdruck von 10 Atmosphären bei 500° vermittels Sauerstoffs zu Fettsäuren oxydiert.

Die optimalen Temperaturen zur Oxydation von Dämpfen mit sauerstoffhaltigen Gasen liegen zumeist zwischen 350 und 450°; als Katalysatoren hierfür sind von allgemeiner Wichtigkeit und fast in jedem Falle anwendbar Vanadiumpentoxyd, Molybdänsäureanhydrid, Uransäureanhydrid, Titanoxyd und Stannioxyd oder deren Kupfer-, Silber-, Blei-, Zer-, Nickel- oder Kobaltsalze, ferner Platinschwarz und -schwamm.[1])

Nach Angaben der *B. A. S. F.*[2]) sind zur Darstellung organischer Verbindungen auch borsäurehaltige Katalysatoren sehr geeignet. Mit diesen Kontakten gelingt es, die Reaktion so zu leiten, daß aus den Kohlenwasserstoffen wertvolle Oxydationszwischenprodukte, wie Aldehyde, Ketone u. a. erhalten werden. Zur Verwendung können gelangen Borsäure allein oder gemischt mit Boraten der verschiedensten Schwermetalle. Man schmilzt z. B. Borsäure und trägt in die Schmelze Kieselsäuregel, Metalloxyde, Karbonate oder Nitrate ein, läßt erkalten und zerschlägt in Stücke von geeigneter Größe oder überzieht mit der Schmelze inerte Träger, wie Tonscherben, Schamotte u. a. m.

Die Verwendbarkeit dieser Katalysatoren ist aus nachstehender Aufstellung ersichtlich, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit besitzt, sondern beliebig erweitert werden könnte. Als Katalysator dient in diesen Fällen mit Borsäure getränktes Aluminiumoxyd.

Gasdampfgemisch	Temperatur	Endprodukt
85 Vol. C_2H_4, 15 Vol. O_2	375°	reichlich Formaldehyd
Methan-Sauerstoffgemisch	500°	,, ,,
Luft-Azeton	540—560°	,, ,,
Luft-Alkohol	520—530°	,, ,,
2% Anthrazen, 98% Luft	400°	45% Anthrachinon

In diesen Kontakten kann die Borsäure auch durch Phosphorsäure

[1]) *A. Wohl*, E. PP. 156 244, 156 245.

[2]) D. R. PP. 397 212, 419 861; E. P. 199 886; F. P. 550 293; A. P. 1 56 2097.

ganz oder teilweise ersetzt werden; nachstehende Ergebnisse wurden mit einem Kontakt erhalten, der aus mit Phosphorsäure getränkten Tonstücken bestand.

Gasdampfgemisch	Temperatur	Endprodukt
85 Vol. C_2H_4, 15 Vol. O_2	350°	reichlich Formaldehyd
Luft-Benzylalkohol	250—300°	Benzaldehyd neben geringen Mengen von Harzen
Luft-Äthylalkohol	250—300°	Azetaldehyd
Luft-Äthylalkohol	380—400°	Formaldehyd
Luft-Zyklohexan	300°	Formaldehyd

Aus diesen angeführten Beispielen, denen manche andere hinzugefügt werden könnten, ist ersichtlich, welcher allgemeinen Verwendbarkeit einzelne Katalysatoren fähig sind.

37. Oxydation von Methan zu Formaldehyd.

Die katalytische Oxydation von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Methan zu Formaldehyd hat von den verschiedensten Seiten eine äußerst eingehende Bearbeitung gefunden; es ist nichts unversucht gelassen worden, trotz aller Mißerfolge doch eine brauchbare Methode zu schaffen, um aus dem billigen Methan den wertvollen Formaldehyd gewinnen zu können. Die ersten theoretischen Versuche hierüber gehen auf *Bone* und *Wheeler*[1]) und *Sabatier* und *Mailhe*[2]) zurück, während unabhängig davon *W. Glock*[3]) erstmalig ein Patent zwecks Darstellung von Formaldehyd aus Methan-Luftgemischen nahm. Hiernach läßt man das Gasgemisch über auf Bimstein oder Asbest niedergeschlagenes Kupfer als Katalysator streichen, nähere Angaben über die Höhe der erhaltenen Ausbeuten und die Optimaltemperaturen und -strömungsgeschwindigkeiten werden nicht gegeben. Seitdem ist die unvollständige Verbrennung von Methan zu dem Zwischenprodukt Formaldehyd bis in die jüngste Zeit Gegenstand zahlreicher in- und ausländischer Patente geworden, ohne daß bisher ein technisch wirklich brauchbares Verfahren oder gar dessen Anwendung im Großbetrieb bekannt geworden wäre; nur die in den letzten Jahren mitgeteilten neuen Verfahren, denen teilweise jedoch mit Skepsis entgegengetreten werden muß, lassen noch eine technisch brauchbare Lösung erhoffen. Von den älteren Arbeiten mit Katalysatoren seien folgende kurz erwähnt. *Blackmoore*[4]) schlägt vor, die Oxydation bei 300° über Magneteisenerz, der *Verein für chemische Industrie, Mainz*[5]) über einer Kupfer-Silberlegie-

[1]) Journ. chem. Soc. London **83**, 1074 (1903).
[2]) Compt. rend. de l'acad. des sciences **142**, 1394 (1906). [3]) D. R. P. 109014.
[4]) A. P. 784428. [5]) D. R. P. 286731.

rung bei 150—200°, *Frieda Müller*[1]) über Zerokobaltnitrat bei 150°, die *Selden Corp.* über Vanadiumpentoxyd bei 300° vorzunehmen.

An neueren Vorschlägen liegen folgende vor: *H. Plauson* und *J. A. Vielle*[2]) oxydieren das Methan schonend mit Kohlensäure und führen die Reaktion in einer Isoprenlampe oder in einem verengten Rohr aus Kupfer, Silber oder deren Legierungen, das mit Kupfer-, Silber-, Aluminium- oder Nickeldrehspänen gefüllt ist, durch. Langsames Durchleiten begünstigt die Bildung von Methylalkohol, rasches Durchleiten die von Formaldehyd.

B. Bibb[3]) oxydiert Methan gleichfalls mit Luft, jedoch unter gleichzeitigem Zusatz von 1—2% nitrosen Gasen über Tonscherben bei 200° und nachfolgende Weiterleitung des Gasgemisches bei 560° über Vanadiumpentoxyd. Über die Höhe der erhaltenen Formaldehydausbeuten wird jedoch nichts Näheres verlautbart.

Genauere Angaben stammen von *K. Kaiser.*[4]) Dieser verwendet als Katalysatoren alkalisierte, auf Tonscherben niedergeschlagene Metalloxydgemische des Kupfers, Eisens, Mangans und Chroms. Über einem Eisenoxyd-Chromoxydgemisch in einer Schichtlänge von 80 cm im Quarzrohr bei Dunkelrotglut erhielt *Kaiser* bei Überleiten eines 5,8% Methan und 94,2% Luft enthaltenden Gasgemisches mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 150 l/Stunde eine Ausnützung des Methans bei einmaligem Überleiten zu etwa 40%. Das Reaktionsgas ist zwecks Vermeidung eines Zerfalles des gebildeten Formaldehyds rasch und gründlich mit kaltem Wasser abzuschrecken.

Ein ähnliches Verfahren, das im Prinzip den Vorschlägen von *Kaiser* gleicht, als Katalysatoren nichtmetallische Körper, wie Bimsstein, Tonscherben, Asbest, Quarzsand und dgl. verwendet, hat sich die *Bakelite Co.*[5]) schützen lassen.

Aus diesen Literaturangaben ist ersichtlich, daß noch manche Unklarheit gelöst werden muß, ehe die katalytische Oxydation des Methans zu Formaldehyd reif ist, in die Technik übergeführt zu werden und neben der technisch und wissenschaftlich wohl ausgebauten Oxydation des Methylalkohols wirtschaftlich bestehen zu können.

38. Oxydation von Methan mittels Kohlensäure zu Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Die Oxydation von Methan mittels Kohlensäure zu Kohlenoxyd und Wasserstoff gemäß der Reaktionsgleichung $CH_4 + CO_2 = 2\,CO + 2\,H_2$ wurde erstmalig von *J. Lang*[6]) beobachtet und beginnt nach den Angaben

[1]) D. R. P. 307 380. [2]) D. R. P. 367 343; E. P. 156 148; F. P. 532 561.
[3]) A. P. 1 392 886. [4]) F. P. 588 099. [5]) D. R. P. 421 215.
[6]) Ztschr. f. phys. Chem. 2, 161 (1888).

dieses Autors bei etwa 700—800°, ohne selbst bei Erhöhung der Temperatur auf 1000° quantitativ zu verlaufen. Erst durch Untersuchungen der *B. A. S. F.*[1]), die zur Kontaktkatalyse des Verfahrens unter Anwendung von Nickel oder Nickeloxyd allein oder auf Trägern führte, konnte bei Reaktionstemperaturen von 900—1100° ein 90prozentiges Methan mit dem drei- oder mehrfachen Überschuß Kohlendioxyd gemischt bei rascher Strömungsgeschwindigkeit annähernd quantitativ in Wasserstoff und Kohlenoxyd zerlegt werden. Zunächst verläuft die Reaktion zum überwiegenden Teile nach der Gleichung $CH_4 + 3\,CO_2 = 4\,CO + 2\,H_2O$, durch nachträgliche Behandlung des Reaktionsgemisches mit geeigneten Katalysatoren bei niedrigeren Temperaturen kann darauf eine Umsetzung zwischen CO und Wasser zu CO_2 und H_2 bewirkt werden. *F. Fischer* und *H. Tropsch*[2]) prüften daraufhin eine größere Reihe verschiedener Katalysatoren auf ihre Eignung zur Umwandlung von Methan gemäß obiger Gleichung. Untersucht wurden Gemische im Verhältnis 1 : 1, die Wirksamkeit der einzelnen Kontakte ließ sich leicht durch Messen der bei der Reaktion auftretenden Volumenausdehnung bestimmen. Bei quantitativem Umsatz wird eine Expansion von 100% erhalten. Aus der großen Anzahl der untersuchten Kontakte haben sich Kupfer- und Wolfram-Katalysatoren, auf Trägern aufgebracht, als unwirksam erwiesen, ebenso waren Eisen- und Molybdänkatalysatoren nur wenig wirksam und konnten auch durch Zumischen von Aluminiumoxyd nicht wesentlich in ihrer Wirksamkeit aufgebessert werden. Fast gleichwertig erwiesen sich Kobalt- und Nickelkatalysatoren, für die ein Zusatz von Aluminiumoxyd einen guten Aktivator bildete, während letzteres allein angewandt nur unmerkliche katalytische Eigenschaften aufweist.

Die gleichen Verfasser konnten ebenfalls die Anwendbarkeit dieses Verfahrens für die Oxydation des Methans des Kokereigases nachweisen. Bei Anwendung von Kobalt- und Nickelkontakten unter Zusatz von Aluminiumoxyd als Aktivator wurde bei 900—1000° selbst bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten ein annähernd quantitativer Umsatz erzielt und ein Gasgemisch hergestellt, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von etwa 3 : 5 enthält.

Die von *F. Fischer* und *H. Tropsch* (loc. cit.) mit reinem Methan unter Anwendung der verschiedensten Katalysatoren erhaltenen Versuchsergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angeführt. Die Wirksamkeit der einzelnen Kontakte kann allgemein an der bei der Reaktion auftretenden Volumenvermehrung gemessen werden, die auf das Ausgangsgas bezogen wird. Daß die Expansion als Maß für den Umsatz gelten kann, zeigen nachstehende Zahlen:

[1]) D. R. P. 306 301. [2]) Brennstoffchem. **9**, 39 (1928).

Expansion	Umgesetztes CH_4 in % vom angewandten CH_4	Expansion	Umgesetztes CH_4 in % vom angewandten CH_4
86,0	91,5	41,1	46,4
62,8	72,5	40,4	47,5
54,1	63,9		

Umwandlung von Methan in Wasserstoff und Kohlenoxyd über Katalysatoren mit Hilfe von Kohlendioxyd als Oxydationsmittel.

Versuchs-Nr.	Art des Katalysators	Kontaktvolumen cm^3	Reaktions-Temp. °C	Strömungsgeschwindigkeit Ltr./Stde.	Betriebsdauer Std.	Expansion %
1	Cu + St. M.[1]	17	830—900	2,2	2	0
2	Ni + St. M.	17	850	1,9	12	60—80
2	derselbe.	17	850	10	9	50
2	derselbe.	17	850	14	16	40
3	Co + St. M.	17	850	2—4	18	42—66
4	Fe + St. M.	16	850	2	10	1,5
5	Mo + St. M.	17	850	1,6	8	15—0
6	W + St. M.	17	850	2,2	5	0
7	Cu — Ni + St. M. . .	17	850	1,7—2,9	33	10—63
8	Ni + $MgCO_3$	5	850	10	1	50
8	derselbe.	5	850	25	2	31
9	Ni + Gr. T. M.[2] . .	3	850	10	1	57
9	derselbe.	3	850	25	5	40
10	Al_2O_3.	14	850	2,2	6	19
11	Ni — Al_2O_3	16	850	25	5	86
12	Co — Al_2O_3	14	850	26	5	80
13	Ni — Al_2O_3 + St. M.	17	750	23	2	75
13	derselbe.	17	850	23	11	95
13	derselbe.	4,5	850	26	1	80
13	derselbe.	3	850	26	2	94
13	derselbe.	1	850	26	4	10—3
14	Ni—Al_2O_3 + K. M.[3]	4	850	25	5	86—28
15	Ni—Al_2O_3 + K. St.[4]	5	850	25	6	87—29
16	Ni—Al_2O_3 + B. St.[5]	5	850	26	3	63—41
17	Ni—Al_2O_3 + T. S.[6] .	6	850	26	6	70
18	Co—Al_2O_3 + T. S. . .	3	850	10	1	90
18	derselbe	3	850	25	7	80
19	Co—AlO_3 + Gr.T.M. .	3	850	11	12	40—60
20	Fe—Al_2O_3 + St. M. .	14	850	4	5	10

[1]) St. M. = Stuttgarter Masse, ein keramisches Kontaktträgermaterial.
[2]) Gr. T. M. = Graphittiegelmasse als Katalysatorträger.
[3]) K. M. = keramische Masse als Katalysatorträger.
[4]) K. St. = Kunststein als Katalysatorträger, hergestellt durch Zusammenschmelzen von Bleiglas und Sand.
[5]) B. St. = Bimsstein als Katalysatorträger.
[6]) T. S. = Tonscherben als Katalysatorträger.

39. Zersetzung von Methan mit Wasserdampf.

Bei hoher Temperatur reagiert Methan mit Dampf nach der Gleichung $CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2 - 51$ Cal. Diese Reaktion ist eine Umkehrung der Reduktion von Kohlenoxyd zu Methan nach *Sabatier* und *Senderens*, während bei Wasserdampfüberschuß und niedrigerer Temperatur folgende Reaktion $CH_4 + 2 H_2O = CO_2 + 4 H_2$ eintritt. Besonders bemerkenswert ist die erstere Reaktion, da es nach dieser gelingt, ein für mannigfache Synthesen, wie die Methanolsynthese oder Benzinsynthese wichtiges Gasgemisch zu erzielen. Ferner bildet Methan einen Ausgangsstoff für Wasserstoff, es ist möglich, aus einem Vol. CH_4 drei Vol. H_2 und bei weiterer Zerlegung des CO mit Wasserdampf in $CO_2 + H_2$ demnach insgesamt vier Volumina H_2 zu gewinnen. Das Kohlendioxyd wird nach bekannten Verfahren aus dem Reaktionsgas entfernt und der Wasserstoff kann darauf für Kohlehydrierungen oder die Ammoniaksynthese Verwendung finden.[1])

Ohne Anwendung von Katalysatoren verläuft diese Oxydation von Methan durch Wasserdampf quantitativ bei 1300°. Die ersten Versuche hierüber stammen von *J. Lang*[2]), der Methan und Wasserdampf im Verhältnis 1 : 2 und höher durch ein mit Porzellanscherben gefülltes Porzellanrohr leitete, das in einem Fletscherofen auf höhere Temperaturen erhitzt wurde. Von etwa 1000° an konnte *Lang* eine Einwirkung des Wasserdampfes auf das Methan beobachten, er erhielt bei dieser Temperatur unter Volumenausdehnung Gasgemische, die etwa je zur Hälfte aus Wasserstoff und Methan bestanden und 10% Kohlenoxyd enthielten. Die Zuhilfenahme von Katalysatoren geschah erstmalig von *Diefenbacher* und *Moldenhauer*[3]), die Methan und Wasserdampf in einem schnellen Gasstrom in Gegenwart von Katalysatoren wie Drahtnetzen von Nickel, Kobalt oder Platin auf höhere Temperaturen erhitzten, als Reaktionsprodukte wurden neben Wasserstoff nur Kohlensäure, jedoch kein Kohlenoxyd, gefunden.

Die *I. G. Farbenindustrie* (*B. A. S. F.*)[4]) arbeitete darauf die Verwendung von Nickel als Katalysator bei Dunkelrotglut übersteigenden Temperaturen aus. Das Nickel wird auf feuerfeste Träger, wie Bimsstein, keramische Massen oder gebrannte Magnesia aufgetragen, die Arbeitstemperatur kann dadurch auf etwa 800—900° erniedrigt werden. Es ist nicht notwendig, reines Methan anzuwenden, sondern es können auch höhere

[1]) *Bergius* D. R. P. 435 588.
[2]) Ztschr. f. phys. Chem. 2, 161 (1888).
[3]) D. R. P. 229 406.
[4]) D. R. P. 296 866.

Homologe des Methans oder methanhaltige Gase, wie Leucht- und Kokereigas Verwendung finden. Ein Ersatz des Nickels durch Eisen oder Kobalt ist unstatthaft, die Reaktionsgeschwindigkeit kann jedoch durch Zusatz von Vanadin , Chrom-, Kalium-, Magnesium- oder Aluminiumoxyd zum Nickel noch erhöht werden.[1]) Nur bei der Oxydation des Methans zu Wasserstoff und Kohlensäure können auch Kobalt und Eisen Anwendung finden. Als günstigste Reaktionstemperatur erweist sich das Bereich von 300—650°, bei ersterer Temperatur kann bei einmaligem Überleiten jedoch kein quantitativer Umsatz erzielt werden, sondern das Methan wird nur teilweise in Kohlensäure und Wasserstoff umgesetzt, daran schließt sich eine Absorption der gebildeten Kohlensäure durch Zerooxyd bei 110° unter Bildung von Zerokarbonat, das durch Erhitzen auf 350—500° wieder gespalten werden kann.[2]) Nach der Adsorption des CO_2 wird dann in einem weiteren Apparat das noch nicht umgesetzte Methan durch Wasserdampf oxydiert. Bei 650° dagegen kann die Methanzersetzung in einer Stufe durchgeführt werden.

Nach Arbeiten von *F. Fischer* und *H. Tropsch*[3]) ist jedoch Kobalt ebenso aktiv wie Nickel. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß Kokereigas durch Wasser von bestimmter Temperatur geleitet und so entsprechend seinem Methangehalt mit der nach der Gleichung $CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2$ erforderlichen Wasserdampfmenge versetzt wurde. Als Kontaktsubstanzen wurden Nickel-Aluminiumoxyd und Kobalt-Aluminiumoxyd auf Trägern verwendet. Aus den nachstehenden Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß bei einer Raumgeschwindigkeit von 600 l Stdn. und einer Reaktionstemperatur von 800° vollständiger Umsatz erzielt wird, während bei Steigerung der Raumgeschwindigkeit und Beibehaltung der gleichen Temperatur wesentliche Mengen des Methans unzersetzt bleiben. Erst bei Erhöhung der Temperatur auf 920° wird noch bei einer Raumgeschwindigkeit von 2500 l Stdn. ein weitgehender Umsatz erzielt. Eine Reinigung des Ausgangsgases von den in ihm enthaltenen Schwefelverbindungen ist nicht notwendig, da der Katalysator sämtliche organische Schwefelverbindungen quantitativ in Schwefelwasserstoff zerlegt und selbst nur wenig Schwefel aufnimmt, so daß das erhaltene Gas nach seiner quantitativen Reinigung von Schwefelwasserstoff ohne weitere Behandlung katalytischen Synthesen zugeführt werden kann. Man erhält bei völligem Umsatz des Methans des Kokereigases ein Gasgemisch, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3,5 bis 1 : 4 enthält und für die Benzinsynthese oder Methanolsynthese sehr gut verwendbar ist.

---

[1]) D. R. P. ang. I. 29 629, Kl. 12i. [2]) D. R. P. ang. I. 28 675.
[3]) Brennstoffchem. *9*, 39 (1928).

Versuchs-Nr.	Katalysatoren Art	Kontakt-Vol. ccm	Reakt.-Temperatur °C	Strömungs-Geschw. des Kokereigas l/Std.	Expansion %
1	Ni — Al_2O_3 Steinchen	7,9	860	4	40
2	desgl.	7,9	840	15	20
3	desgl.	7,9	870	15	21
4	desgl.	7,9	920	15	40
5	desgl.	7,9	930	15	44
6	Co — Al_2O_3 Steinchen	7,9	920	4	45
7	desgl.	7,9	900	15	33
8	desgl.	7,9	900	20	25

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
CO_2	0,3	1,8	1,0	1,2	0,5	2,0	2,4	3,0
s. K. W.	—	0,4	—	—	—	—	—	—
O_2	0,2	—	0,3	0,2	0,2	—	—	0,2
CO	19,7	12,2	12,9	16,5	17,5	17,0	11,3	9,9
H_2	72,4	64,4	64,6	68,6	70,8	68,1	62,8	61,3
CH_4	1,4	14,0	13,9	6,3	5,3	4,2	12,7	14,4
N_2	6,0	7,2	6,9	7,2	5,7	8,7	10,8	11,2

Im Anschluß hieran untersuchten die Verfasser die Zersetzungsmöglichkeit von Kokereigas mit Wasserdampf durch Überleiten über glühenden Koks, es gelang jedoch selbst bei Steigerung der Temperatur auf 1000° und sehr geringer Strömungsgeschwindigkeit nicht, eine vollständige Zersetzung des Methans zu erreichen.

40. Oxydation von Methan zu Kohlenoxyd.

Wasserstoff läßt sich nach einem Verfahren der *B. A. S. F.*[1]) aus Methankohlenwasserstoffen oder solche enthaltenden Gemischen auf einfache Weise dadurch herstellen, daß man diese kohlenwasserstoffhaltigen Gase nach genügender Vorwärmung mit heißen Reaktionsabgasen ohne Wasserdampfzuführung mit der gemäß der Gleichung $2\,CH_4 + O_2 = 2\,CO + 4\,H_2$ erforderlichen, zweckmäßig aber mit etwas mehr, zur vollständigen Verbrennung aber unzureichenden Menge Sauerstoff entzündet und die Gase während oder unmittelbar nach dieser unvollständigen Verbrennung über feuerfestes, mit Katalysatoren bedecktes keramisches Material leitet. Als Katalysatoren eignen sich die Metalle oder Oxyde des Nickels, Kobalts oder Eisen, einen besonders guten Kontakt stellt Nickel dar. Ein z. B. 30% Methan enthaltendes Kokereigas wird mit 30% Sauerstoff gemischt in einer Verbrennungskammer, die mit Kontaktkörpern aus gebrannter Magnesia und darauf aufgetragen Nickel angefüllt ist, entzündet, wodurch bei einer Temperatur von etwa 1200—1300° die Umsetzung gemäß jener Gleichung

[1]) D. R. P. 403 049.

fast quantitativ erfolgt und ein Gas anfällt, das als Hauptbestandteile nunmehr nur noch Kohlenoxyd und Wasserstoff enthält. Dessen Weiterverarbeitung auf reinen Wasserstoff erfolgt derart, daß das Gas zunächst durch Einspritzen von kaltem Wasser auf 600° abgekühlt und darauf das Kohlenoxyd über Metallkontakten der Eisengruppe mit Wasserdampf zu Kohlensäure und Wasserstoff oxydiert wird. Die austretenden Gase werden, nachdem ihre Wärme größtenteils zur Dampferzeugung benutzt worden ist, von den Resten Kohlenoxyd sowie von Kohlensäure befreit und stellen nunmehr einen praktisch methanfreien Wasserstoff dar. Die Arbeitsweise kann je nach Umständen mannigfach geändert werden. Die Abwärme der Gase kann auch zur Vorheizung von Frischgas oder von Sauerstoff bzw. Luft oder zu beiden dienen. In diesem Fall kann weniger Sauerstoff zum umzusetzenden Gasgemisch zugegeben werden. Wertvolle Stoffe, wie Benzol, Äthylen und dgl. werden zuvor aus dem Gas entfernt. Statt die Gase in einer Verbrennungskammer zu zünden, kann man sie unmittelbar an Oberflächen, z. B. an den feuerfesten Körpern, welche die Katalysatoren tragen, zur teilweisen Verbrennung bringen.

41. Oxydation sonstiger aliphatischer Kohlenstoffverbindungen zu Formaldehyd.

Die *B. A. S. F.*[1]) hat ein Verfahren zur Darstellung von Formaldehyd durch katalytische Oxydation von Äthylen durchgearbeitet. Als Kontaktmaterial dienen Borsäure oder Phosphorsäure, die auf inerte Träger, wie Ton, aufgebracht sind. Sie besitzen nur sehr milde katalytische Eigenschaften zur Oxydation und ermöglichen es daher, das gewünschte Oxydationszwischenprodukt Formaldehyd in größerer Menge zu fassen. An Einzelheiten des Verfahrens ist nur bekannt geworden, daß ein Gemisch von 85 Volumteilen Äthylen mit 15 Volumteilen Sauerstoff gemischt bei 375° über den Kontakt geleitet wird; über die angewendete Strömungsgeschwindigkeit und über die Ausbeute sind nähere Angaben nicht bekannt geworden. Das gleiche gilt für die Abänderung, an Stelle des Äthylens Methan, Alkohol oder Azeton bei 500—540° über diesen Kontakten zu Formaldehyd zu oxydieren.

Nach einem von *H. Plauson* (*Plausons Forschungsinstitut G. m. b. H.*, Hamburg)[2]) angegebenen Verfahren leitet man ein Gemisch von Äthylen, ozonisierter Luft und Wasserdampf bei 100° nicht wesentlich übersteigenden Temperaturen durch Kontakttürme, die Bimssteinstücke enthalten, deren Poren mit Alkali, Kaliumpermanganat oder Kaliumperchlorat angefüllt sind, und erhält bei Anwendung eines Gemisches von einem Volumteil Äthylen, zwei Volumteilen Wasserdampf und 1—5% ozonisiertem Sauerstoff bis zu

[1]) D. R. P. 397 212; E. P. 199 886; F. P. 550 293. [2]) D. R. P. 344 615.

70—80% Formaldehyd und zu 15—20% Glykol. Bei Verwendung von Osmiumtetroxyd oder Wolframsäureanhydrid dagegen verschiebt sich die Ausbeute zu 50—60% Glykol und 15—30% Formaldehyd, so daß man je nach Wahl des Katalysators die Bildung von Formaldehyd oder Glykol bevorzugen kann.

Eingehende Untersuchungen über die Bildung von Formaldehyd aus Äthylen stammen von *R. Willstätter* und *M. Bommer.*[1]) Ohne Verwendung von Katalysatoren wird Äthylen erst bei Temperaturen von über 500° durch molekularen Sauerstoff rasch oxydiert, in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren, wie von Osmium, bereits bei 130°, dabei entsteht jedoch direkt Kohlendioxyd, Formaldehyd konnte selbst in Spuren nicht nachgewiesen werden. Daneben wird jedoch das Äthylen auch ohne Sauerstoffwirkung in Azetylen, Äthan, Methan und Wasserstoff zersetzt, so daß die Oxydation des Äthylens unter den Bedingungen seiner Zersetzung erfolgt. Dieser thermischen Zersetzung unterliegt das Äthylen in sehr viel geringerem Grade in verdünntem Zustand. Auf diesem Wege ist es dann möglich, Äthylen in praktisch brauchbarer Weise zu Formaldehyd zu oxydieren. Unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen, durch Variation der Teildrucke von Äthylen und Sauerstoff in weiten Grenzen und in breitem Temperaturbereich, zeigte sich die Konzentration des isolierten Formaldehyds nur wenig veränderlich, der Aldehyd trat nie mehr als 2volumprozentig auf, die darüber hinaus entstandenen Formaldehydmengen hatten sich wieder in Kohlenoxyd und Wasserstoff zersetzt.

Daraus ist ersichtlich, daß der Formaldehyd nie höher als 2volumprozentig entstehen darf und das Äthylen dementsprechend sehr verdünnt angewendet werden muß, indem es vorteilhaft mit mehr als dem doppelten Volumen Stickstoff oder Methan vermischt wird. Zur Vermeidung der Äthylenzersetzung ist ferner eine möglichst schnelle Strömungsgeschwindigkeit zu wählen, so daß die einzelnen Gasteilchen nur den Bruchteil einer Sekunde erhitzt werden. Sauerstoff wird zweckmäßig in mehrfachem Überschuß verwendet, berechnet auf die umgesetzte Äthylenmenge. Ohne Verwendung von Katalysatoren wurde eine 100prozentige Formaldehydausbeute (berechnet auf verbrauchtes Äthylen) bei 585° erzielt, während bei 600° die Ausbeute infolge Zersetzung des Äthylens bereits auf 50% abfällt.

Die *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst*[2]) haben sich die Darstellung von Formaldehyd durch katalytische Oxydation von Dimethyläther, bei 350° über Kupfer- oder Silberkontakten, die mit quantitativer Ausbeute verläuft, *Péronne*[3]) aus Äthylalkohol und *Trümpler* aus Methylamin[4]) schützen lassen. All diese Verfahren besitzen jedoch zurzeit nur theoretisches, aber kaum nennenswertes praktisches Interesse.

[1]) Ann. **422**, 36 (1921); D. R. P. 350 922.
[2]) D. R. P. 413 448. [3]) Schwz. P. 74 843. [4]) Schwz. P. 111 120.

42. Katalytische Oxydation von Azetylen zu Oxalsäure.

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Azetylen können je nach den gewählten Bedingungen verschiedene Oxydationsprodukte und ebenso Wasseranlagerung auftreten; mit sauren Oxydationsmitteln findet Wasseranlagerung und Oxydation zu Essigsäure, mit alkalischen oxydierenden Mitteln Oxydation zu den Alkalisalzen der Ameisen-, Oxal- und Kohlensäure statt. Die gleichen Produkte werden bei anodischer Oxydation in saurem bzw. basischem Bad gebildet. Mittels neutraler Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd erhält man vornehmlich Bildung von Azetaldehyd und Essigsäure.

Bei Erwärmung von Azetylen-Sauerstoff-(Luft-)Gemischen und Überleiten über Katalysatoren ist es bisher nicht gelungen, sauerstoffhaltige wertvolle Oxydationszwischenprodukte zu fassen, da bei Anwesenheit von genügend Sauerstoff sofort restlose Verbrennung eintritt, während bei ungenügender Sauerstoffzugabe oder Ersatz derselben durch Kohlenoxyd oder Kohlensäure, die mildere Oxydationswirkungen besitzen, ein zumindest teilweiser Zerfall des Azetylens in Kohlenstoff und nur Oxydation des Wasserstoffs aber keine Bildung von Oxydationszwischenprodukten beobachtet werden kann. Diese Rußbildung tritt bei Azetylenluftgemischen im Bereiche zwischen 9,5 und 58,5% Azetylengehalt auf und ist auch zu industriellen Zwecken nutzbar gemacht worden.

Dennoch hat die Dr. *A. Wacker, Gesellschaft für elektrochemische Industrie*[1]) ein Verfahren zur katalytischen Oxydation von Azetylen zu Oxalsäure ausbilden können, wobei jedoch besondere Verhältnisse gewählt werden mußten. Man läßt hohe Reaktionstürme, die mit säurefestem Füllmaterial beschickt und mit gleichem Material ausgekleidet sind, mit 70- bis 75prozentiger Schwefelsäure, die zu 1% Quecksilber als Sulfat und daneben nitrose Gase gelöst enthält, berieseln und leitet im Gegenstrom ein Azetylenluftgemisch mit einem geringen Stickoxydgehalt langsam durch. Die gebildete, in der Schwefelsäure gelöste Oxalsäure, die aus dem Azetylen in einer Ausbeute von 82—85% entsteht, kristallisiert beim Erkalten der Lösung aus und kann durch geeignete Maßnahmen völlig gereinigt werden.

43. Oxydation von Azetylen zu Essigsäure.

Gestreift werden sollen kurz die Vorschläge, Azetylen in einer einzigen Stufe durch Hydratation und Oxydation in Essigsäure zu verwandeln. Gegenüber dem älteren Verfahren der Hydratation des Azetylens zu Azetaldehyd und nachfolgende Oxydation des Aldehyds zu Essigsäure besitzt dieser Vorschlag den Vorzug, in seiner technischen Durchführung bedeutend einfacher zu sein, da die Zwischenstufe des Aldehyds umgangen wird.

Nach dem Verfahren von *Dreyfus*[1]) leitet man ein aus 130 Teilen Azetylen und 80—100 Teilen Sauerstoff bestehendes Gasgemisch durch eine auf 50—100° gehaltene Mischung von 400 Teilen Essigsäure, 100 Teilen Wasser, 50 Teilen Quecksilbernitrat und 10 Teilen Zeroxyd; das Azetylen wird durch den Quecksilberkatalysator intermediär zu Azetaldehyd hydratisiert und anschließend sofort durch den mitgeführten Sauerstoff und das Zeroxyd, das einen vorzüglichen Oxydationskatalysator darstellt, zu Essigsäure oxydiert. Die auf Azetylen berechnete Ausbeute soll nach diesem Verfahren annähernd quantitativ sein.

Andere Wege zur Lösung dieses Problems schlägt *H. Plauson*[2]) vor. Nach dessen Angaben preßt man ein aus gleichen Gewichtsmengen Azetylen und Wasserdampf bestehendes Gasgemisch nach Zusatz geringer Mengen Essig-, Schwefel-, Salpeter-, Phosphor- oder organischen Sulfosäuren unter einem Druck von 5—10 Atmosphären durch ein säurefestes Stahlrohr und erhitzt das Reaktionsgemisch auf etwa 250—300°, wodurch das Azetylen hydratisiert[3]) wird; zur Oxydation des gebildeten Aldehyds wird in der Mitte des Reaktionsrohres Luft oder Sauerstoff eingedrückt. Nach Kondensation des Reaktionsproduktes wird die gebildete Essigsäure abdestilliert; die als Katalysator dienenden Säuren gehen darauf unverbraucht in den Betrieb zurück.

Nach Angaben von *A. Wohl*[4]) kann man nach folgender Verfahrensweise arbeiten. Ein Azetylen-Luft-Wasserdampfgemisch wird bei 300 bis 400° über Katalysatoren, die aus Metallvanadinaten, Molybdaten oder Chromaten bestehen und auf Bimsstein oder sonstige Träger aufgetragen sein können, geleitet und die Abgase zwecks Kondensation der gebildeten Essigsäure derart gekühlt, daß die Abwärme gleichzeitig zur Dampferzeugung verwendet wird.

Über eine technische Durchführung dieser Verfahren ist noch nichts bekannt geworden.

44. Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen zu Fettsäuren.

Die Fettnot der Kriegsjahre und ersten Nachkriegszeit in Verbindung mit den allgemeinen Fortschritten der Katalyse auf organisch-chemischem Gebiet hat es mit sich gebracht, daß auch das Gebiet der Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen zu Fettsäuren erhöhte Beachtung fand; es gelang, aus Paraffinen die entsprechenden Fettsäuren darzustellen. Für Genußzwecke sind diese synthetischen Fettsäuren nicht geeignet, in der Seifenindustrie und für andere technische Verwendungszwecke können sie dagegen als ein vollwertiger Ersatz angesprochen werden; für

---

[1]) D. R. P. 409 947. [2]) F. P. 479 656. [3]) E. P. 156 152. [4]) E. P. 154 579.

diese Industriezweige werden jährlich etwa 250 000 t Fette verarbeitet, die zum Großteil aus dem Ausland eingeführt werden und mithin unsere Handelsbilanz mit einem nicht unbedeutenden Passivum belasten. Wenn es gelingt, technische hochgliedrige Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe nach einem wirtschaftlichen Verfahren zu Fettsäuren, deren Alkalisalze gutes Schaumbildungsvermögen besitzen, zu oxydieren, käme dieser Passivposten zum Teil in Wegfall und der deutschen Volkswirtschaft wären neue nutzbringende Arbeitsmöglichkeiten geboten. Trotz reichlich zehnjähriger umfassender Bearbeitung dieses Gebietes scheint es jedoch erst jetzt möglich geworden zu sein, dieses Oxydationsverfahren so nutzbringend zu gestalten, daß die so gewonnenen Fettsäuren neben den natürlichen eingeführten Fetten sich im Preis und in ihrer Güte behaupten können.

Die zahlreichen einschlägigen Verfahren zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen lassen sich fast sämtlich in zwei Gruppen einordnen: 1. Krackung von Paraffinkohlenwasserstoffen, verbunden mit gleichzeitiger Oxydation der Spaltprodukte und 2. unmittelbare Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff.

Die technischen Vorschläge zu der ersten Gruppe dieser Verfahren reichen lange zurück, von den älteren Arbeiten sollen nur die von *Nördlinger*, *Harries*, *Albrecht* und *Koetschau*[1]) erwähnt werden. Sie beruhen sämtlich auf dem Prinzip, Olefine bzw. Diolefine mittels Ozon über die entsprechenden Ozonide in Fettsäuren zu verwandeln. Diese Olefine lassen sich auch aus den entsprechenden Paraffinen durch Chlorieren und Abspalten von Chlorwasserstoff[2]) oder durch schonende Krackung erhalten.[3]) Für das Gebiet der Katalyse bieten diese Verfahren jedoch nichts Wesentliches.

Ungleich wichtiger sind die Verfahren der direkten Oxydation der Paraffinkohlenwasserstoffe zu Fettsäuren. Ihr wesentlicher Vorteil liegt darin begründet, daß die Umwandlung des Kohlenwasserstoffs in die entsprechende Säure in einer Stufe vollzogen wird. In bezug auf die älteren Vorschläge sei nur auf die eingehenden umfassenden Literaturzusammenstellungen von *Kazuo Ando*[4]) und *Gault* und *Boisselet*[5]) verwiesen, da sämtliche Verfahren wohl gute Vorarbeit geleistet haben, aber nie zur technischen Durchführung gelangt sind.

Das erste technisch brauchbare und gut durchgearbeitete Verfahren stammt von der Firma *Pardubitzer Fabrik für Mineralölchemie, A.-G.*[6]), nach dem Paraffin bei 115—125° mehrere Tage in Gegenwart von Queck-

[1]) Literaturzusammenstellung s. Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle S. 2 (1917).
[2]) *Schaarschmidt* und *Thiele*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **53**, 2128 (1928).
[3]) *G. Schicht A.-G.*, Aussig; Ö. P. 89 635.
[4]) Journ. Chem. Ind. Tokyo *24*, 7 (1921).
[5]) Les Matières grasses Nr. 161, 5930; Nr. 164, 5998 (1921); 6105 (1922).
[6]) E. PP. 131 301, 131 302, 131 303; Schwz. P. 82 057; F. PP. 505 126, 22 509.

silberoxyd als Katalysator mit Luft verblasen wird, wodurch zu etwa 66% höhere Fettsäuren gebildet werden. Die Oxydation wird zweckmäßig in Aluminiumbehältern, die indirekt beheizt werden, vorgenommen, um die Kesselwände vor Korrosion zu schützen und schädliche oxydische Einflüsse zu vermeiden.

Eingehende Untersuchungen unternahm *F. Fischer* mit seinen Mitarbeitern.[1]) Das Paraffin wurde in Gegenwart von Soda als katalytisch wirkendem Zusatz bei höherer Temperatur mit Luft unter Sauerstoffdruck behandelt, und der Einfluß des Druckes, der Temperatur, Einwirkungsdauer, Rührgeschwindigkeit näher untersucht; als optimale Bedingungen wurden 170° und ein Druck von 20 Atmosphären Sauerstoff festgestellt. Aus Versuchen unter gleichzeitigem Zusatz von Benzolkohlenwasserstoffen ergab es sich, daß letztere unter diesen Bedingungen gleichfalls oxydiert wurden, während sie allein angewandt keiner Oxydation unterliegen. Diese Beobachtungen waren sehr wertvoll, da damit gleichzeitig der Reaktionsmechanismus der Oxydation des Paraffins aufgeklärt werden konnte. Die Paraffinkohlenwasserstoffe bilden primäre Peroxyde, die darauf sofort zu Säuren umgebildet werden.

Metallische bzw. oxydische Katalysatoren wurden für diese Oxydation erstmalig von *Kelber*[2]) mit Erfolg verwendet; nach dessen Angaben eignen sich als solche insbesondere Platinmetalle, Osmiumtetroxyd und Manganverbindungen. Diese Untersuchungen stehen in Einklang mit den Arbeiten von *L. Ubbelohde* und *S. Eisenstein.*[3]) Oxydiert man Paraffin durch Erhitzen unter gleichzeitigem Einleiten von Luft oder Sauerstoff, so treten bereits unterhalb 200° starke Zersetzungen auf. Die Bildung von Fettsäuren beginnt bereits bei 100 bis 110°, die Sauerstoffeinwirkung erfolgt jedoch nur sehr langsam, so daß nach 72stündigem Erhitzen auf 100° bestenfalls ein Produkt mit VZ 53 erhalten werden kann, das zudem stechenden Geruch und dunkle Färbung aufweist. Viel rascher und besser verläuft die Oxydation in Gegenwart von Katalysatoren, es genügt bereits ein Zusatz von 1% Manganstearat. Unter diesen Umständen wird nach nur kurzer Sauerstoffeinleitungsdauer ein Reaktionsprodukt von rein weißer Farbe erhalten, dessen Verseifungszahl VZ 198 eine Ausbeute von 83% an Fettsäuren bedeutet. Geruch, Farbe und Aussehen des Reaktionsproduktes ähneln den Säuren des Kokosöls; Nebenreaktionen werden fast völlig vermieden. Die Wirkungsart des Katalysators wird mit Recht etwa wie folgt angenommen. Infolge Hydrolyse findet sich in der Aufschlämmung freies Manganhydroxyd, das weitere Hydroxylgruppen aufzunehmen vermag, es entsteht dadurch

[1]) Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle **4**, 48 (1919).
[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **53**, 66 (1920).
[3]) Mitt. aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilstoffe 1918, Heft 4.

Mangansuperoxydhydrat. Dieses oxydiert das Paraffin und reduziert sich selbst gleichzeitig zu Manganstearat. Zur Katalyse ist die Gegenwart von Wasser — optimal 2,5% — unbedingt erforderlich. Das erhaltene technische Reaktionsprodukt läßt sich gut zu Kern- und Leimseifen verarbeiten, bei einer qualitativen Untersuchung wurden in dem erhaltenen Säuregemisch neben festen Fettsäuren auch Buttersäure, Valeriansäure und Kaprylsäure nachgewiesen.

Über die Eignung der einzelnen technischen Kohlenwasserstoffe zur katalytischen Oxydation nach diesem Verfahren sei nachfolgende Tabelle angeführt:

Ausgangsmaterial	Reaktionsdauer	VZ des Reaktionsproduktes
Galizisches Erdölparaffin	12 Stunden	208
Braunkohlenteerparaffin	12 „	206
Schieferöl	19 „	146
Rumänisches Spindelöl	19 „	141
Erdöldestillat aus Pechelbronneröl	19 „	77

Hieraus ist ersichtlich, daß nach dieser Methode nur technische Paraffine genügend oxydiert werden können, Öle dagegen in unvollkommenem Maße.

Die gleiche Beobachtung der Notwendigkeit von Wasser als Beförderer der Reaktion machte die *Kliva G. m. b. H.*[1]) unabhängig von *Ubbelohde* und *Eisenstein*. Nach diesem patentierten Verfahren leitet man durch das auf etwa 120—150° erhitzte Paraffin die Luft unter Beigabe von mehreren Prozenten Wasserdampf und verwendet als Katalysatoren Oxyde oder Salze der Metalle der Eisen- und Kupfergruppen oder der seltenen Erden.

Von den weiteren technischen Arbeiten, die meist die Auffindung geeigneter Katalysatoren zur Folge hatten, seien die Vorschläge der *Centra A.-G.*[2]), von *Zerner*[3]) und *Winternitz, Bullinger* und *Teichner*[4]), die sich die Verwendung von Magnesia und Kalk als Katalysator schützen ließen, und der Farbenfabriken vorm. *F. Bayer & Co.*[5]), die eine günstige Wirkung von 2% Natrium, Kalium oder Aluminium feststellen, genannt. Nach Angaben der *Deutschen Erdöl-A.-G.*[6]) bilden auch Nickel- und Kupfersalze, nach *James*[7]) Heterokomplexe aus Molybdän-, Wolfram-, Uran- und Kobaltoxyden geeignete Katalysatoren.

Nach einem Verfahren der *B. A. S. F.*[8]) kann man Paraffin, aber auch Zeresin, Vaseline, Paraffinöl und ähnliche Kohlenwasserstoffe oxydieren;

[1]) D. R. P. 382 496. [2]) F. P. 546 269. [3]) E. P. 174 611.
[4]) E. PP. 174 642, 174 643; F. P. 521 228. [5]) D. R. P. 346 520.
[6]) E. P. 148 892; F. P. 520 106. [7]) Chem. Metall. Engin. **26**, 209 (1922).
[8]) D. R. P. 405 850; F. P. 552 416.

zwecks Entfernung zur Verharzung neigender ungesättigter Kohlenwasserstoffe müssen die Kohlenwasserstoffe jedoch zuvor zweckmäßig durch Behandeln mit flüssiger schwefliger Säure von diesen gereinigt werden. Das Ausgangsmaterial wird daraufhin geschmolzen und in vorbeheizte große Kessel eingelassen, die mit nicht porösen großoberflächigen Stoffen angefüllt sind. Als Füllkörper eignen sich insbesondere Glas, Porzellan, Kupfer, Eisen, Mangan und Aluminium. Dieses Material soll über die Fläche der ruhenden flüssigen Kohlenwasserstoffe herausragen; nach Anheizen auf 160° wird darauf von unten durch den Kessel Preßluft eingedrückt, die sich infolge des Füllmaterials in kleine Gasblasen zerteilt, die Masse durcheinander wirbelt und Rührwerke oder andere mechanische Mittel überflüssig macht. Die Füllmaterialien wirken gleichzeitig katalytisch begünstigend auf die Oxydation.

Sämtliche Arbeiten haben jedoch bisher nicht zu technisch befriedigenden Ergebnissen geführt und werden, soviel bekannt ist, zurzeit nicht mehr ausgebeutet, da die Herstellungskosten bei der Verwendung von Paraffin gegenüber den Naturprodukten zu hoch sind. Aussichtsreicher sind die Vorschläge, rohe technische mineralische Öle zu den entsprechenden Fettsäuren zu oxydieren. Die darin enthaltenen harzartigen Stoffe müssen jedoch zuvor durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt werden, da sie bei ihrer eigenen Oxydation nur schwer entfernbare braunschwarz gefärbte Harze bilden, die die Fettsäuren unansehnlich erscheinen lassen. Aber auch diese Verfahren, die von denen der Paraffinoxydation nur wenig verschieden sind, werden wegen zu hoher Fabrikationskosten nicht mehr ausgeführt.

Nach neuen Angaben[1]) soll es der *I. G. Farbenindustrie A.-G.* vor kurzem gelungen sein, das Verfahren wirtschaftlich so zu gestalten, daß es für die Seifenindustrie wieder erhöhte Bedeutung hat, da durch Anwendung geeigneter Katalysatoren die Oxydationsdauer auf einen Bruchteil der bisher notwendigen Zeit herabgemindert werden konnte. Die entstandenen Fettsäuren enthalten geringe Mengen an Oxyfettsäuren und sind den aus Naturfetten gewonnenen Säuren völlig gleichwertig.

45. Oxydation von fetten Ölen.

Öle lassen sich in der Wärme bei 80—90° durch vorsichtige Oxydation mit Luft in Gegenwart von Katalysatoren, wie Kobaltborat, Manganborat oder auch andere Sauerstoffüberträger, wie Nickel- oder Eisensalze, von dunkelgefärbten Anteilen reinigen und bleichen. Diese schonende Oxydation bewirkt Spaltung der gefärbten Substanzen, die zu leicht

[1]) *C. Krauch*, Vortrag über „Katalyse in der Chemie der Kohlenwasserstoffverbindungen"; 2. Internationale Konferenz für bituminöse Kohle, Pittsburg Pa., 1928.

flüchtigen Stoffen, wie Kohlensäure und Aldehyden, abgebaut werden. Die Bleichung erfolgt sehr schnell, bei Verwendung von 0,1 % Kobaltborat ist sie in 3½, von 0,2 % Manganborat nach 4 Stunden vollendet. Zweckmäßig arbeitet man im Rührautoklaven unter etwa 20 Atmosphären Druck.[1])

Bei Verwendung ungesättigter Öle als Ausgangsmaterial dagegen erhält man nach deren Oxydation verdickte, harzartige Massen, die selbst in siedendem Alkohol fast unlöslich sind. Diese „Trocknung" der Öle setzt das Vorhandensein ungesättigter Bindungen voraus, als Ausgangsmaterial dient z. B. Leinöl, chinesisches Holzöl und Terpentinöl. Als Katalysatoren sind für die Trocknung Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Chrom-, Blei- und Cersalze geeignet. Diese Katalysatoren bilden mit den Ölen Seifen, ihr Oxydationsvermögen beruht auf der Möglichkeit, intermediär mehrere Oxydationsstufen zu bilden; als Katalysator für die Leinöltrocknung wird zumeist Mangan in Form von Manganstearat zugesetzt, für die Verdickung von Terpentinöl bildet harzsaures Mangan den besten Beschleuniger.[2]) Für die Oxydation von chinesischem Holzöl erweisen sich nach *Rhodes* und *Ling*[3]) Kobaltverbindungen, nach *Ludwig*[4]) Mangan- und Bleiverbindungen, in einem Mengenverhältnis von 0,03 % bzw. 0,26 % angewendet, als besonders geeignete Katalysatoren. Einwirkung von Licht, höherer Temperatur und Druck bilden weitere Beförderer der Oxydation.

Der Verlauf der Trocknung wird durch laufende Überprüfung der Sauerstoffzahl festgestellt; diese Zahl bedeutet die Gewichtsvermehrung durch Anlagerung von Sauerstoff in Prozenten des angewandten Öls. Diese Sauerstoffzahl entspricht jedoch nur zu Beginn genau der wirklich aufgenommenen Sauerstoffmenge, im weiteren Verlauf der Oxydation wird sie zu klein gefunden, da das Gewicht des Öls durch Abdestillieren von Kohlensäure und flüchtigen Verbindungen verringert wird. Sie steigt zuerst nur langsam, darauf jedoch sehr rasch an, um bald ihren Maximalwert zu erreichen. Darauf bleibt sie trotz weiterer Sauerstoffaufnahme annähernd konstant, da die abgegebenen Dämpfe den aufgenommenen Sauerstoffmengen ungefähr gleich sind.

46. Oxydation von Methylalkohol zu Formaldehyd.

Besonderes Interesse für das gesamte Gebiet der organisch-chemischen katalytischen Chemie bietet die Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd, da sie eine der ältesten bekannten katalytisch bedingten Reaktionen darstellt. Bereits im Jahre 1867 beobachtete *A. W. Hofmann*[5]) die Bildung von Formaldehyd bei der flammenlosen Verbrennung eines Methylalkohol-

[1]) *H. Rai*, Journ. Soc. Chem. Ind. **36**, 948 (1917).
[2]) *H. Taradoir* , Compt. rend. de l'acad. des sciences **182**, 61 (1926).
[3]) Ind. Engin. Chem. **17**, 508 (1925). [4]) Ind. Engin. Chem. **17**, 1160 (1925).
[5]) Ann. **145**, 357 (1868); **176**, 129 (1875).

luftgemisches an der glühenden Platinspirale und einige Zeit später erfolgte von *Trillat*[1]) die erste patentrechtliche Anmeldung dieses Verfahrens. Dennoch dauerte es noch geraume Zeit, bis diese Möglichkeit der Formaldehyddarstellung zu technischen Erfolgen führte, zumal in der ersten Zeit die Ausbeute noch sehr zu wünschen übrigließ und der wirtschaftlichen Durchführung insbesondere apparative Schwierigkeiten im Wege standen. Da in der ersten Zeit die Erzeugung des Luft-Methylalkoholgemenges dadurch erfolgte, daß Luft stets durch den Methylalkohol hindurchgesaugt wurde, erhielt man ein Gemisch, das einen verhältnismäßig hohen Methylalkoholüberschuß enthielt. Dieses wurde darauf über glühende Kontaktmassen geleitet; infolge des mehr oder weniger großen Methylalkoholüberschusses entstanden leicht explosive Gasgemische, zumal wenn der Alkohol nicht zur völligen Sättigung ausreichte oder durch Undichtigkeiten der Apparatur Sekundärluft zuströmen konnte. Die Schwierigkeit der nur schwer regelbaren Sättigung der Luft mit Methylalkoholdampf überwanden *H. Klar* und *K. Schulze*[2]) erstmalig durch Anwendung eines auf dem Gegenstromprinzip beruhenden Sättigers, der das Vorbild für sämtliche weiteren auf dem gleichen Gebiet der Absättigung von Gasen durch Dämpfe mit bestimmtem Partialdruck geschaffenen Apparaturen wie der Karbonisierapparate wurde. Das Prinzip, nach dem dieses Verfahren arbeitet, sei nur kurz gestreift. Der Mischturm besteht aus einer hohen, mit Koks oder anderen großoberflächigen Körpern gefüllten Kolonne und ist durch einen äußeren Mantel mit Warmluft, Dampf oder Warmwasser auf bestimmte Temperatur heizbar. Das großflächige Verteilmittel wird von Methylalkohol berieselt, während im Gegenstrom hierzu von unten nach oben auf gleiche Temperatur vorgewärmte Luft streicht und sich gemäß dem Partialdruck des Methylalkohols mit dessen Dampf sättigt.

Auf dieser Grundlage fußend begannen darauf insbesondere durch *I. E. Orloff*[3]) eingehende Untersuchungen theoretischer und praktischer Art über die Technik der Methylalkoholoxydation. Dieser schlug folgende Verfahrensweise vor: Luft wird zunächst bei 53—54° in einem Mischapparat mit Methylalkohol gesättigt und darauf durch engwandige Kupferrohre geleitet, die gleichzeitig als Kontakt wirken. Am Anfang des Rohres befindet sich eine Zündpille aus platiniertem Bimsstein, die die Oxydation einleitet und damit gleichzeitig weitere Erwärmung des Kontaktrohres unnötig macht. Die Vorkühlung des Reaktionsgases erfolgt bei 41—42°, so daß nahezu das gesamte gebildete Wasser, das zu 40% Formaldehyd gelöst enthält, kondensiert wird, während der Methylalkohol durch indirekte Wasserkühlung und weiterer Formaldehyd durch Waschen mit Wasser herausgenommen werden.

[1]) D. R. P. 55 176. [2]) D. R. P. 106 495.
[3]) *I. E. Orloff*, Formaldehyd, Leipzig 1909.

Die genaue Beschreibung einer modernen Fabrikationsanlage der Firma *C. O. Gaßner*, Berlin, veröffentlicht *A. Menzel*[1]) (Abb. 7). Danach wird Luft nach Komprimieren auf 2 Atmosphären von mitgeführten Öl- und Wasserteilchen befreit, durch ein Filter von Staubteilchen gereinigt

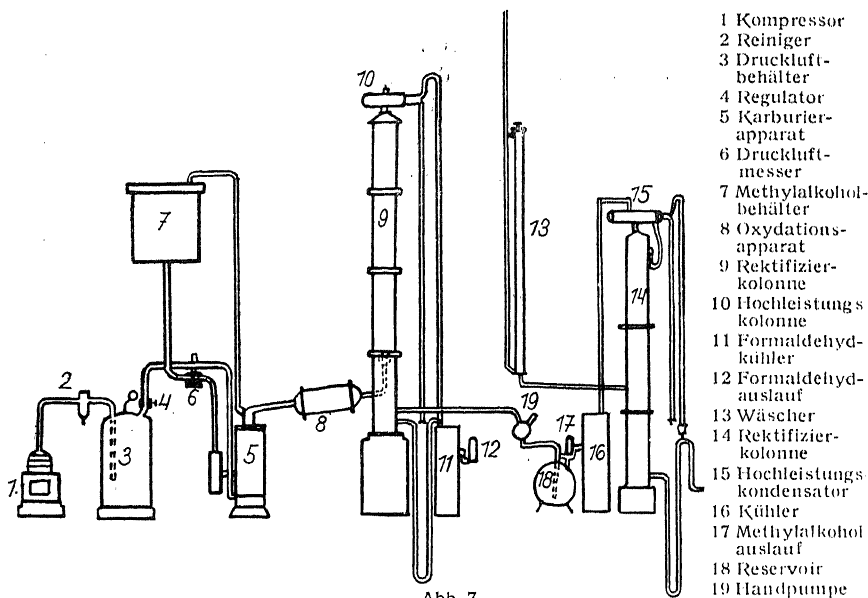


Abb. 7.

und darauf einem Preßluftbehälter zugeführt; aus diesem tritt die Luft kontinuierlich in den Methylalkoholsättiger und wird vor dem Eintritt durch ein besonderes in dieser Leitung befindliches Luftregulierventil auf eine bestimmte Strömungsmenge abgedrosselt. Durch besondere Meßorgane, wie Durchflußmesser, Schwimmer und Temperaturmeßstellen kann ferner der Karbonisierapparat laufend überwacht werden, insbesondere wird die jeweilig durchfließende Methylalkoholmenge selbsttätig im Absperrventil geregelt. Die Einhaltung der notwendigen Karbonisierungstemperatur auf $\pm$ 0,5° bewirkt ein Temperaturregler, der die selbsttätige Öffnung oder Schließung eines Dampfzuführungsventils für indirekte Heizung besorgt. Das erwärmte Methylalkoholluftgemisch wird anschließend durch gut isolierte Rohre dem eigentlichen Oxydationsapparat zugeführt, der aus einer Reihe von Kupferrohren, die mit Kontaktpulver angefüllt sind, besteht.

Durch eine besondere Beheizungsart wird zunächst die für die Oxydation günstigste Optimaltemperatur eingestellt, während der fortlaufen-

[1]) *A. Menzel*, Formaldehyd, Leipzig 1927.

den Oxydation ist darauf keine weitere Heizung, dafür schwache Kühlung notwendig; diese wird durch Kühlen der Rohre mit Druckluft bewirkt. Das den Reaktionsapparat verlassende Dampf-Gasgemisch enthält nunmehr nur noch Stickstoff, Wasserdampf, Formaldehyd und unveränderten Methylalkohol, die nach Kondensation in einem Wasserkühler durch eine Rektifizierkolonne in 40prozentigen Formaldehyd (Formalin) und Methylalkohol getrennt werden. Der Methylalkoholdampf wird kondensiert und in den Betrieb zurückgeführt. Nach Angaben der ausführenden Firma erhält man bei einer Tagesleistung von 600 kg Methylalkohol etwa 1200 kg 40 volumenprozentiges Formalin, für die ein Dampfverbrauch von 280 kg mit 3—4 Atmosphären und ein Kraftverbrauch von 7 PS für den Luftkompressor nötig sind. Als Kontaktkörper wird insbesondere Kupfer verwendet.

Die technische Durchführung der Formaldehydgewinnung aus den Abgasen bot zunächst Schwierigkeiten, da es nur schwer gelang, einen reinen 40prozentigen Formaldehyd und restlose Wiedergewinnung des Methylalkoholüberschusses zu erzielen. Die Bestandteile der Abgase können wie folgt untergeteilt werden:

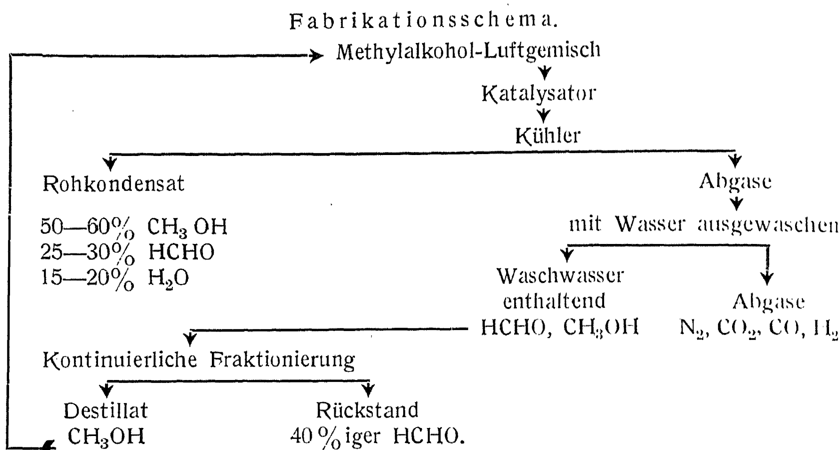
1. Dampf- und gasförmige Produkte, die aus unverändertem Methylalkohol, Formaldehyd und Wasser bestehen und durch Abkühlen auf 10—15° fast restlos gewonnen werden können;
2. gasförmige Produkte, die weder durch Kondensation noch Waschen der Gase mit Wasser gewonnen werden können, wie Stickstoff der Oxydationsluft, Kohlensäure, durch vollständige Oxydation von Methylalkohol entstanden, und Kohlenoxyd und Wasserstoff, durch thermische Zersetzung des Formaldehyds gebildet.

Das rohe Kondensationsprodukt ist im Mittel wie folgt zusammengesetzt: 50—60% Methylalkohol, 25—30% Formaldehyd und 15—20% Wasser; für eine einfache Fraktionierung des Kondensates zwecks Entfernung des Methylalkohols würde demnach die vorhandene Wassermenge nicht ausreichen, um den Aldehyd als 40-volumenprozentige Lösung zu binden, sondern es ist dem Rohprodukt noch Waschwasser, das zur Auswaschung der Restgase von mitgeführtem Aldehyd und Alkohol dient, zuzusetzen, bis auf 1 Teil Formaldehyd 1,4 Teile Wasser entfallen. Diese einfache Rektifikation besitzt nun jedoch den Nachteil, daß sie nicht kontinuierlich durchführbar ist, sondern daß erst stets gewisse Kondensatmengen angesammelt werden müssen. Ihre Durchführung beansprucht ferner eine erhebliche Zeit, wenn die Rektifikation quantitativ vonstatten gehen soll, so daß der heiße Formaldehyd in geringen Mengen chemischen Veränderungen unterworfen sein kann und weitere Verluste durch Undichtigkeiten der Apparatur auftreten können.

Diese Schwierigkeiten werden nach den folgenden kontinuierlich arbeitenden Verfahren größtenteils vermieden.

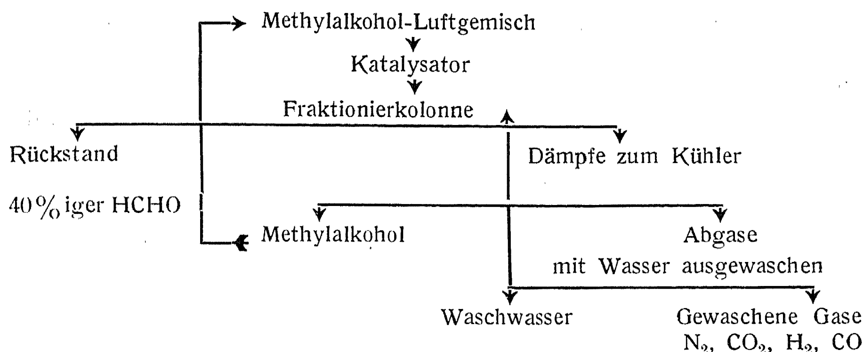
Nach dem ersten Verfahren[1]) werden die Abgase zunächst abgekühlt und das Kondensat fortlaufend in den oberen Teil einer Fraktionierkolonne eingeführt. Während das Kondensat die Böden dieser Kolonne herabrieselt, wird es vom Methylalkohol befreit, und da gleichzeitig das Waschwasser der Abgase, das in bestimmter Menge zum Auswaschen der Abgase Verwendung findet, ebenfalls in den oberen Teil der Kolonne eingeführt wird, erhält man in deren mit einem Kühler verbundenen Auslauf reinen 40prozentigen Formaldehyd. Die aus dieser Kolonne abziehenden Methylalkoholdämpfe werden in einer darüber befindlichen Konzentrationskolonne, die einen Kühler und Kondensator besitzt, konzentriert und in den Oxydationskreislauf zurückgeführt.

Fabrikationsschema.



Dieses Verfahren kann dahin abgeändert werden, daß die heißen Abgase ohne zwischenstufige Kondensation direkt dem Unterteil einer Fraktionierkolonne zugeführt werden, die derart dimensioniert ist, daß in einem darunter befindlichen Kühler der reine 40prozentige Formaldehyd gewonnen wird, während die Methylalkoholdämpfe in einem zweiten darüber befindlichen Kühler kondensiert werden. Das notwendige Zuschußwasser (Waschwasser der Abgase) wird der ersten Kolonne auf einem ihrer obersten Böden fortlaufend zugeführt. Diese Art der Anlagen empfiehlt sich besonders, wenn die Abgase nur eines Kontaktapparates aufgearbeitet werden sollen, da sich andernfalls laufende Kontrollen der Ausbeuten nur schwer bewerkstelligen lassen. Schematisch erfolgt die Aufarbeitung der Abgase folgendermaßen:

[1]) Vgl. *R. O. Herzog*, Chem. Technologie der organischen Verbindungen. 1927, 2. Aufl., S. 772.



Nebenher wird über dem Kontakt laufend ein Bruchteil des Methylalkohols unter Wasserabspaltung und gleichzeitiger partieller Oxydation nach der Gleichung



$$3CH_3OH + O = CH_2(OCH_3)_2 + 2H_2O$$

in Methylalkohol verwandelt, das bei der Rektifikation der Dämpfe in der Methylalkoholfraktion wiedergewonnen wird und in den Betrieb zurückgeht.

Vergleichende Untersuchungen von *Fokin*[1]) über die Wirksamkeit der einzelnen Katalysatoren ergaben folgende Ausbeuten an Formaldehyd (bezogen auf 100 Teile Methylalkohol):

vergoldeter Asbest	71	reduziertes Kupfer	2,8
versilberter Asbest. . . .	64—66	gepulvertes Mangan . . .	2
verkupferter Asbest . . .	43—47	Aluminiumspäne	1,5
platinierter Asbest	5,2	reduziertes Nickel.	1,08

Im wesentlichen wurden diese Ergebnisse von *Thomas*[2]) bestätigt.

Besonders gute Ausbeuten sind mit Mischkatalysatoren erhalten worden, wie die umstehende Aufstellung zeigt, die die durch Patente geschützten Katalysatoren aufführt. Bei Umsetzungen des Methylalkohols zu über 70% ist Heizung des Katalysatorrohres nicht erforderlich, da die freiwerdende Reaktionswärme genügt, die notwendige Kontakttemperatur fortwährend aufrechtzuerhalten. Dies trifft z. B. bei Verwendung von vergoldetem oder versilbertem Asbest zu, während ein Kupfer-Asbestkatalysator noch fortlaufende Heizung benötigt, wenn nicht eine Zündkerze aus Platin oder Palladium vorgelegt wird, die das Gas-Dampfgemisch genügend anwärmt. Blei in den Katalysatoren wirkt als ein starkes Kontaktgift. Bei Verwendung von synthetischem nach dem Methanolverfahren hergestellten Methylalkohol ist ferner darauf zu achten, daß dieser zuvor sorgfältig von Spuren von Eisenpentakarbonyl gereinigt ist.

[1]) *P. Sabatier*, Die Katalyse in der organischen Chemie. 2. Aufl., deutsche Übersetzung, Leipzig 1927. [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 867 (1920).

Eine Möglichkeit hierfür bietet ein Verfahren der *B. A. S. F.*[1]) Nach diesem läßt man das Gemisch von Luft und Methylalkohol zuvor bei etwa 200—300° über indifferentes Material (Glas, Quarz, Porzellan) streichen, wodurch das Eisenpentakarbonyl gespalten wird. Über die Giftigkeit des Karbonyls gibt dieses Werk an, daß Methanol, das Eisenpentakarbonyl nur zu 19 mg in 1 l enthält, über einem Kontakt, der normal eine Oxydation zu 83—84% bewirkt, sofort nur noch zu 56% Ausbeute an Formaldehyd ergibt, und daß nach sehr kurzer Zeit der Kontakt völlig inaktiv wird.

Patentnummer	Patentinhaber	Kontakt-material	Bemerkungen
D. R. P. 228 697	*O. Blank*	Silber	—
A. P. 1 383 059 F. P. 533 292 Schwz.P. 95 372 E. P. 163 980	*The Barret Corp.*	Vanadium-pentoxyd	Optimaltemperatur 275°, Luft in erheblichem Überschuß anwenden
D. R. P. 275 518	*B. A. S. F.*	Ruthenium-asbest	—
D. R. P. 402 849 F. P. 467 076	*Holzverkohlungs-industrie A.-G.*	Metallpaare	Steigerung der Ausbeuten wie folgt bei 420°: reines Kupfer 70% reines Silber 75% platiniertes Kupfer 77% platiniertes Silber 96% (1 : 10 000)
D. R. P. 403 429 E. P. 206 158 Can. P. 242 915 F. P. 571 904	*Établissements Barbet*	Kupferdraht-netz	Anwärmung der Gase im Gegenstromprinzip in äußerem Mantel, Katalysatorrohr darin konaxial gelagert
F. P. 620 754	*Fabrique de Produits Chimiques „Vala“*	Holzkohle	Optimaltemperatur Dunkelrotglut der Kohle, Verwendungsmöglichkeit von rohem empyreumatische Substanzen enthaltendem Holzgeist

47. Oxydation von Äthylalkohol zu Azetaldehyd.

Die katalytische Oxydation von Äthylalkohol zu Azetaldehyd ist durch die Untersuchungen der *Holzverkohlungsindustrie A.-G.*, Konstanz, der *Roeßler* und *Haßlacher Co.*, New York, und der *United States Industrial Co.* theoretisch und praktisch als gelöst anzusehen, ihre technische Durchführung ist jedoch von der Marktlage für Äthylalkohol und Azetaldehyd bzw. Eisessig und Azeton abhängig und hat zurzeit nur in Nordamerika und anderen Ländern mit billigen Getreide- und Kartoffelpreisen Aussicht auf gewinnbringende Durchführung, zumal nach neuesten Forschungen

[1]) D. R. P. 420 442.

von der *I. G. Farbenindustrie* und *F. Fischer* und seinen Mitarbeitern durch die Darstellung des Azetylens aus dem Methan des Kokereigases der Preisstand für letztere Produkte in Zukunft fallen dürfte.

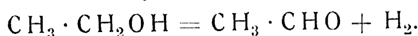
Nach dem Verfahren der *Holzverkohlungsindustrie*[1]) wird ein Alkoholluftgemisch, bestehend aus 8 kg Alkoholdampf und 10 m^3 Luft in Quarz- oder Porzellanrohren durch Silberdrahtnetze als Katalysator geleitet. Zu Beginn wird der Kontakt durch kurzes Erwärmen auf Rotglut gebracht und somit die Reaktion eingeleitet, worauf diese ohne weitere Wärmezufuhr von selbst verläuft, da der Kontakt weiter im Glühen bleibt. Die Ausbeute an Azetaldehyd beträgt 90—93% der theoretischen Ausbeute, die Abscheidung des Aldehydes erfolgt durch Kondensation oder Auswaschen der Abgase mit Wasser. Anwendung von Silberdrahtnetz bewirkt gegenüber versilbertem Asbest den Vorteil, daß lokale Überhitzungen vermieden werden und damit die Durchsatzgeschwindigkeit gesteigert und nebenher um etwa 20% erhöht werden kann. Im Quarzrohr von 18 mm lichter Weite, das auf eine Länge von 60 mm mit Silberdrahtnetzgewebe gefüllt ist, können stündlich 20 g Alkohol und 25 l Luft mit 93% Ausbeute an Aldehyd umgesetzt werden.

Davon völlig verschieden ist die von *Roeßler* und *Haßlacher*[2]) und der *U. S. A. Industrial Alcohol Co.*[3]) ausgearbeitete Methode, nach der Äthylalkohol bei erhöhter Temperatur über Metallgemischkontakten in Aldehyd und Wasserstoff gespalten wird. Während die oben beschriebene partielle Oxydation nach der Gleichung



$$2CH_3 \cdot CH_2OH + O_2 = 2CH_3 \cdot CHO + 2H_2O$$

stattfindet, verläuft diese Dehydrierung nach



$$CH_3 \cdot CH_2OH = CH_3 \cdot CHO + H_2.$$

Zu diesem Zweck leitet man den Alkoholdampf bei erhöhter Temperatur, etwa 300°, über Metallgemische, bestehend aus Kupfer, Nickel, Chrom oder Eisen oder bei 400—450° über Metallkatalysatoren, die aus gleichen Teilen Kupfer und Zink bestehen, in Form von Drähten, Drahtnetzen oder Granalien, oder auf inerte Körper aufgetragen sind, und erhält dadurch Azetaldehyd in einer Ausbeute von etwa 90%, während der Rest aus CO, CO_2 und CH_4 besteht. Das austretende Gasgemisch wird zunächst durch Luftkühlung auf 25° abgekühlt, um nicht umgesetzten Äthylalkohol zu kondensieren, der Dampfrest darauf komprimiert und der Aldehyd bei 10—15° abgeschieden. Der Prozeß arbeitet kontinuierlich; die Wirkungsdauer des Kontaktes ist sehr groß, die Reaktion verläuft jedoch endotherm, so daß stetig Wärme zugeführt werden muß.

Oxydation von Isopropylalkohol zu Azeton. Isopropylalkohol, in den Vereinigten Staaten in beträchtlicher Menge durch Hydratisierung des

[1]) D. R. P. 422 729. [2]) A. P. 155 539. [3]) A. P. 1 388 841.

Propylens der Krackgase gewonnen, kann als Ausgangsmaterial für Azeton verwendet werden. Die Oxydation verläuft nach der Gleichung



$$2CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 + O_2 = 2CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2H_2O.$$

Der Isopropylalkohol wird nach *S. B. Hunt*[1]) in Dampfform mit der zur Oxydation theoretisch notwendigen Menge Luft gemischt über Kontakte, für die sich insbesondere auf metallische Träger, wie Nickel, Nickel-Chrom und Monelmetall niedergeschlagenes Kupfer, ferner Eisen, Silber, Platin, Platinschwarz, Oxyde des Zinn, Chroms, Kobalts, Vanadins oder entsprechende Metalloxydgemische eignen, bei 425—480° geleitet. Die austretenden Dämpfe werden kondensiert und der Rest durch Auswaschen mit Wasser in Waschtürmen herausgenommen. Bei Verwendung von Kupfer als Katalysator beträgt die Ausbeute an Azeton 75%, von kupferplattierten Eisenspänen 60%, von Stahlwolle 55%.

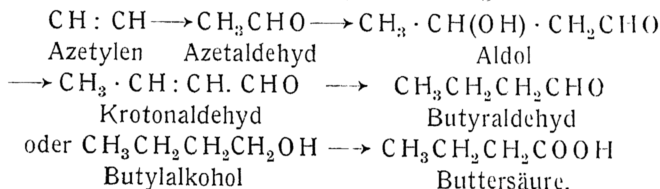
Analog hierzu arbeitet die *I. G. Farbenindustrie A.-G.*[2]), die als Katalysator jedoch Zinkphosphid verwendet und dadurch die Ausbeute auf über 80% Azeton steigern will.

Aus sekundärem Butylalkohol wird nach dem gleichen Verfahren nach *Hunt* Methyläthylketon, aus Gemischen von Isopropyl- und Isobutylalkohol ein Gemisch von Azeton, Methyläthylketon und geringen Mengen Diäthylketon gewonnen.

48. Oxydation von Butylalkohol zu Butyraldehyd und Buttersäure.

a) n-Butyraldehyd, Butanal, bildet das Zwischenprodukt der Oxydation von Butylalkohol zu Buttersäure, ferner dient er in geringem Maße als Zusatz zu Kautschuklösungen, da er diesen höhere Zähigkeit und Elastizität verleiht, weitere jedoch nicht ausgedehnte Verwendungsmöglichkeiten sind Kondensationen zu Harzen, Vulkanisationsbeschleunigern u. a.

Als Ausgangsmaterial zur technischen Darstellung dient vornehmlich normaler Butylalkohol, der insbesondere in den Vereinigten Staaten in großen Mengen auf biologischem Wege vermittels des Clostridium acetobutylicum und anderer Bakterien aus minderwertigem, zur Verfütterung ungeeigneten Mais, Reis oder anderen zucker- oder stärkehaltigen Materialien hergestellt wird, während die Darstellung der Buttersäure in Europa, vornehmlich in Deutschland aus Azetylen nach folgenden Reaktionen erfolgt:



$$\underset{\text{Azetylen}}{CH:CH} \longrightarrow \underset{\text{Azetaldehyd}}{CH_3CHO} \longrightarrow \underset{\text{Aldol}}{CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2CHO}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Krotonaldehyd}}{CH_3 \cdot CH:CH.\,CHO} \longrightarrow \underset{\text{Butyraldehyd}}{CH_3CH_2CH_2CHO}$$

$$\text{oder } \underset{\text{Butylalkohol}}{CH_3CH_2CH_2CH_2OH} \longrightarrow \underset{\text{Buttersäure.}}{CH_3CH_2CH_2COOH}$$

[1]) A. PP. 1 365 053, 1 479 817; E. P. 173 539. [2]) E. P. 263 877.

Die Oxydation des Butylalkohols mit flüssigen Oxydationsmitteln, wie Permanganat, Bichromat, Wasserstoffsuperoxyd ergibt nur geringe Ausbeuten an Aldehyd, da ein weiterer Teil des Alkohols zu Buttersäure und schließlich zu CO_2 und H_2O oxydiert wird. Aus diesen Gründen sind die ersten Untersuchungen über die Oxydation des Butylalkohols zu Aldehyd auf katalytischem Wege bereits sehr früh erfolgt. *P. Sabatier* und *J. B. Senderens*[1]) stellten bereits 1903 Butyraldehyd durch Überleiten eines Butylalkoholluftgemisches bei 260—300° über fein verteiltes Kupferoxyd her. In den Grundzügen hat sich diese Methode bis heute erhalten und nur unwesentliche Verbesserungen, mit denen sich höhere Ausbeuten erzielen ließen, erfahren. In die technische Durchführung ist dieses Verfahren durch die *Commercial Solvents Corp.*[2]) gelangt, die in großem Maße synthetische Buttersäure aus Butylalkohol erzeugt. Als Katalysator wird auch jetzt noch Kupferoxyd verwendet; es wird nach *D. A. Legg* und *M. A. Adam*[3]) aus geschmolzenem Kupferoxyd hergestellt, indem dieses zunächst fein gemahlen und mit Wasserstoff bei etwa 200° teilweise oder ganz zu aktivem Kupfer reduziert wird. n-Butylalkohol wird nun mit Luft gemischt in Dampfform bei 280—320° über diesen Kontakt geleitet und die austretenden Dämpfe in einem Kondensator vom Wasserstoff getrennt. Die Ausbeute an reinem Aldehyd beträgt bei einmaligem Überleiten der Dämpfe über den Kontakt etwa 75%, daneben werden noch geringe Mengen von Butyraldehyddibutylazetal und Buttersäurebutylester gewonnen, die vom Aldehyd durch Destillation getrennt werden. Das Dibutylazetal wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und nachfolgendes Neutralisieren mit Kalk in Butylalkohol und Kalziumbutyrat gespalten. Eine weitere Verbesserung des Verfahrens besteht darin, daß dem Butylalkoholdampf vor dem Überstreichen über den Kontakt Wasserdampf zu 2—18% zugegeben wird, wodurch die Ausbeute an Aldehyd auf 90% gesteigert werden kann.[4]) Die Reinigung des Aldehyds zwecks Entfernung von empyreumatischen und färbenden Substanzen und anderen Verunreinigungen erfolgt durch Vakuumdestillation nach Zusatz von 6% Wasser[5]); mit diesem bildet er ein azeotropes Gemisch vom Siedepunkt 66—68°, aus dem durch Aussalzen der reine Aldehyd gewonnen wird. Seine Stabilisierung gegen Autoxydation zu Buttersäure geschieht durch Zusatz geringer Mengen (0,01—0,20%) von Hydrochinon, Jod, Pyrogallol, Resorzin, Benzaldehyd u. a.[6])

b) Buttersäure wird insbesondere nach biochemischen Methoden durch Vergären von Kohlehydrate enthaltenden Pflanzenfrüchten mittels

[1]) Compt. rend. de l'acad. des sciences **136**, 923 (1903).
[2]) A. PP. 1 580 143, 1 576 544; E. PP. 136 923 (1903), 166 249.
[3]) E. P. 173 004. [4]) A. P. 1 418 448; F. P. 543 569.
[5]) *Commercial Solvents Corps.*, A. P. 1 556 067. [6]) A. P. 1 550 869.

des bazillus butylicus gewonnen. Daneben hat in den letzten Jahren auch die Herstellung der Buttersäure nach chemischen Verfahren erhöhte Bedeutung erlangt, da Butylalkohol in großem Maßstab durch Vergärung von Kohlehydraten oder aus Azetylen über Aldol gewonnen wird. Als dessen Oxydationsverfahren kommen nur katalytische in Betracht, da die Oxydation mit Oxydationsmitteln infolge der mangelhaften Ausbeuten zu kostspielig ist. Ebenso hat das Verfahren der *Société Française des Distilleries de l'Indo-China*[1]), nach dem Butylalkoholdampf in Gemisch mit Luft über Kontaktmaterial aus Platinmetallen geleitet wird, infolge der nur geringen Ausbeuten keinen Eingang in die Praxis gefunden, sondern es wird zunächst nach den oben beschriebenen Verfahren Butylalkohol in Aldehyd verwandelt und dieser in einer zweiten Stufe zu Buttersäure oxydiert. Dem Nachteil der Zerlegung der Oxydation in zwei getrennte Stufen steht folgender Vorteil gegenüber. In den einzelnen Stufen können bei Erstreben einer hohen Ausbeute an dem gewünschten Reaktionsendprodukt nicht die gleichen Katalysatoren Verwendung finden, ferner wird vorteilhaft die Oxydation des Aldehyds zur Säure bei erheblich tieferer Temperatur, in flüssigem Zustand, vorgenommen, da andernfalls die Oxydation unter Aufspaltung des Moleküls weitergeht.

Nach dem Verfahren der *Commercial Solvents Corp.*[2]) erfolgt die Oxydation des Butyraldehyds durch Luft in Gegenwart von Manganbutyrat als Katalysator, der auf Bimsstein oder Tonscherben aufgetragen ist. Man füllt den Katalysator in hohe schmale Reaktionstürme und läßt unter gleichzeitigem Durchblasen von Luft oder anderen sauerstoffhaltigen Gasen den Aldehyd bei 65° über den Kontakt rieseln; die entstehende Wärme wird durch äußere Bespülung der Kolonne mit Wasser von geeigneter Temperatur abgeleitet und konstant gehalten. Bei Vermeidung des Ansteigens der Temperatur über 75° erhält man so eine Ausbeute an Säure von etwa 80%. Die Trennung der Säure von unverändertem Aldehyd und Alkohol erfolgt durch fraktionierte Destillation; mit den Abgasen entweichender Butyraldehyd wird durch Waschen der Abgase mit Wasser wiedergewonnen. Nach Untersuchungen von *N. Grünstein*[3]) soll zur Oxydation des Butyraldehyds in Gegenwart von Manganbutyrat bereits eine Temperatur von 35—40° genügen, über eine Anwendung dieser Neuerung in der Technik ist bisher jedoch nichts bekannt geworden.

49. Oxydation von Azetaldehyd zu Essigsäure.

Die Oxydation des Azetaldehyds zu Essigsäure mit einem annähernd quantitativ arbeitenden Verfahren bildete den Schlußstein zu den be-

[1]) E. P. 15 775.

[2]) E. P. 173 004; A. PP. 1 418 448, 1 580 137, 1 599 737; F. P. 543 569; Can. P. 249 868.

[3]) D. R. P. ang. G. 27 368.

deutenden Industriezweigen, in denen die Synthese der Essigsäure aus Azetylen und aus Äthylalkohol entwickelt wurde. Es hat sich gezeigt, daß diese neuen Verfahren, in Deutschland insbesondere die aus Azetylen, in den Vereinigten Staaten aus Äthylalkohol, durch katalytische Oxydation wirtschaftlich annähernd gleichwertig neben der älteren Darstellungsart aus Graukalk und Vergärung arbeiten, sofern die Azetylen-, Alkohol- und Graukalkpreise keinen bedeutenderen Schwankungen unterworfen sind.

Die Oxydation des Azetaldehyds kann zunächst auf elektrochemischem Wege erfolgen. Hierzu dienen elektrolytische Zellen, in denen Anoden- und Kathodenraum durch ein poröses Diaphragma getrennt sind, als Anode findet Platin oder andere von Säuren unangreifbare Metalle, als Kathode zumeist Retortenkohle oder Graphit Verwendung, als Elektrolyt verdünnte, meist 10prozentige Schwefelsäure. Bei geringen Stromdichten verläuft die Elektrolyse mit etwa 80prozentiger Stromausbeute[1]), bei höherer Dichte wird sie durch Zusatz von Mangan-, Zer-, Molybdän- oder Vanadiumsalzen[2]) günstig beeinflußt. Nachteile dieser anodischen Oxydation — der Aldehyd wird in Form von Paraldehyd dem Anolyten laufend langsam zugegeben — sind die verhältnismäßig hohen Stromkosten, hohes Anlagekapital und die Notwendigkeit, das verdünnte Essigsäure-Schwefelsäuregemisch destillieren und die Essigsäure konzentrieren zu müssen. Diese Mängel werden durch die rein katalytische Oxydation des Aldehyds zum Teil behoben.

Letztere trennt sich je nach der Ausführungsform in mehrere Gruppen, je nachdem die Oxydation in der flüssigen oder der Gasphase vorgenommen wird.

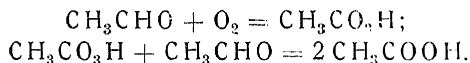
Nach der ersten Ausführungsart beschickt man einen Kessel mit Eisessig, Tetrachloräthan[3]) oder ein anderes geeignetes Lösungsmittel und versetzt dieses mit geringen Mengen (1/10% vom Gewicht des verarbeiteten Aldehyds) eines geeigneten Katalysators. Als solche eignen sich besonders Manganverbindungen, die mit Azetaldehyd eine echte oder kolloide Lösung bilden, wie beispielsweise Manganazetat, -formiat, -butyrat, -benzoat, oder -laktat.[4]) Darauf wird Azetaldehyd in einem Mal oder fortlaufend zugegeben und unter erhöhtem Druck (1—2 Atmosphären) bei 70—80° mittels sauerstoffhaltigen Gasen oxydiert.

Nach neueren Angaben von *H. Dreyfuß*[5]) kann Azetaldehyd auch ohne Lösungsmittel im flüssigen Zustand bei 10—20° durch eingeblasene Luft in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren unter einem Druck von

[1]) *Konsortium für elektrochemische Industrie*, D. R. P. 274 032.
[2]) *Société des Aciéries et Forg s de Firminy*, Schwz. P. 88 186.
[3]) *Verein für chemische Industrie*, Mainz, D. R. P. 301 274.
[4]) *Konsortium für elektrochemische Industrie*, D. R. P. 305 550.
[5]) E. P. 154 680.

5—10 Atmosphären quantitativ oxydiert werden. Als Kontaktmaterialien dienen hierfür insbesondere Tierkohlenasche oder künstliche Kalziumphosphate. Einen anderen geeigneten Katalysator für diese Verfahrensweise stellt Kaolin[1]), gegebenenfalls in Gegenwart von Natriumazetat, dar; weitere Vorschläge betreffen die Anwendbarkeit von Kieselgur[2]), Eisenoxyd-Natriumazetatgemischen[3]) und Kobaltazetat-Chromazetatmischungen.[4])

Die Apparatur besteht zweckmäßig aus säurebeständigen Siliziumstählen oder Aluminium. Die heißen, essigsäurehaltigen Abgase werden zur Rückgewinnung der Säure im Gegenstrom mit solchen Mengen Wasser gewaschen, daß dieses ganz oder zum größten Teil verdampft und konzentrierte Essigsäurelösung wiedergewonnen wird. Durchgeführt wird das Verfahren von der *I. G. Farbenindustrie, dem Konsortium für elektrochemische Industrie*, Dr. *A. Wacker, Gesellschaft für elektrochemische Industrie, Elektrizitätswerk Lonza, Shawinigan Water & Power Corp.* und *Stockholms Superphosfat Fabriks Aktiebolag.* Nach grundlegenden Untersuchungen von *Bayer* und *Villiger* verläuft theoretisch die Oxydation des Azetaldehyds über die Peressigsäure nach folgenden Reaktionsgleichungen:



$$CH_3CHO + O_2 = CH_3CO_3H;$$
$$CH_3CO_3H + CH_3CHO = 2\,CH_3COOH.$$

Die Verfahren der katalytischen Oxydation des Azetaldehyds in der Gasphase besitzen bisher nur untergeordnete Bedeutung und sind an anderer Stelle angeführt (s. Kap. 43).

50. Oxydation von Azetaldehyd zu Azetylperoxyd.

Nach einem Verfahren des *Konsortiums für elektrochemische Industrie*[5]) läßt sich Azetylperoxyd, das als Bleich- und Sprengmittel Verwendung finden soll, aus Azetaldehyd wie folgt durch katalytische Oxydation herstellen. Man versetzt Essigsäureanhydrid oder ein anderes Säureanhydrid mit in Eisessig gelöstem Kobaltazetat oder einer tertiären Base, wie Pyridin als Katalysator und Azetaldehyd, kühlt auf + 10° ab und leitet bei Einhaltung dieser Temperatur reinen Sauerstoff ein. Nach Maßgabe seines Verbrauches läßt man darauf weiteren Aldehyd zufließen und setzt dies fort, bis nach Zusatz von ein Mol Aldehyd auf ein Mol Säureanhydrid keine Sauerstoffaufnahme mehr stattfindet. Das Reaktionsprodukt besteht daraufhin aus einer annähernd äquimolekularen Mischung von Azetylperoxyd und

[1]) *British Cellulose & Chem. Manufacturing Co.*, E. P. 154 304.
[2]) *Farbenfabriken F. Bayer & Co.*, D. R. P. 299 782; Ö. P. 89 924.
[3]) *H. Dreyfuß*, E. P. 156 916.
[4]) *Chem. Fabriken Worms.* Schwz. P. 100 180.
[5]) D. R. P. 403 052.

Eisessig, aus der ersteres durch Ausschütteln, Ausfrieren oder Vakuumdestillation abgetrennt werden kann. Anwesenheit von Wasser ist streng zu vermeiden, da andernfalls das Peroxyd in die Persäure übergeht, die sich weiter in Wasserstoffsuperoxyd und Essigsäure zersetzt.

51. Oxydation von Azetaldehyd zu Formaldehyd.

Kurz gestreift werden sollen die Versuche und Vorschläge, Formaldehyd durch geeignete katalytische Oxydation von Azetaldehyd zu gewinnen. Diese Verfahrensweise hat bereits früher kaum Aussicht auf rentable technische Durchführbarkeit gehabt, da die Möglichkeit der Oxydation von Methylalkohol nach einem wohlausgebauten Verfahren mit guter Ausbeute durchführbar war; insbesondere die Methanolsynthese hat diese Verfahrensweise durch Verbilligung des Ausgangsmaterials weiter befördert. Dennoch sollen im nachstehenden Verfahren dieser Art näher ausgeführt werden.

Nach einem Vorschlag des *Konsortiums für elektrochemische Industrie G. m. b. H.*[1]) erhält man durch Überleiten eines Gemisches aus Azetaldehyddampf und sauerstoffhaltigen Gasen über einem erhitzten Metalloxyd- oder Metallkatalysator reichliche Mengen Formaldehyd. Als Kontakte eignen sich insbesondere leicht reduzierbare Oxyde bildende Metalle oder Oxyde, die mehrere Oxydationsstufen zu bilden vermögen, wie Vanadin- oder Zeroxyd. Befördert wird die Oxydation durch Zusatz von Wasserdampf oder indifferenten Gasen; die Reaktionsprodukte werden in Wasser gelöst und darauf durch fraktionierte Destillation getrennt. Einzelheiten über die anzuwendenden Temperaturen und Höhe der erhaltenen Ausbeuten sind nicht bekannt geworden, ebenso hat man nichts über eine Durchführung des Verfahrens, die sehr in Zweifel steht, gehört.

52. Oxydation von Krotonaldehyd zu Krotonsäure.

Die Oxydation von Krotonaldehyd zu Krotonsäure erfolgt nach dem Verfahren der *Elektrizitätswerk Lonza A.-G.*[2]) bei 40° nicht übersteigenden Temperaturen in Gegenwart von Mangansalzen als Katalysator mit Luft oder anderen sauerstoffhaltigen Oxydationsmitteln. Der Katalysator besteht aus einer mit Eisessig stark verdünnten Manganazetat- und Kaliumpermanganatlösung, diese befindet sich in einem mit Rührwerk versehenen und wassergekühlten Kessel. Der Aldehyd wird fortlaufend zugegeben und gleichzeitig ein ununterbrochener Luftstrom durch die Lösung durch-

[1]) D. R. P. ang. C 30 515; Schwz. P. 100 179; E. P. 178 842; A. P. 1 460 244; F. P. 550 236.

[2]) E. P. 165 728; Schwz. P. 88 560; F. P. 536 424; A. P. 1 445 544.

geblasen. Nach dem Abdestillieren des Wassers und der Essigsäure bleibt die erhaltene Krotonsäure in festem Zustande zurück und wird durch Lösen mit Soda und Ausfällen durch Säure gereinigt.

53. Oxydation von Kohlehydraten zu Oxalsäure.

Oxalsäure bildet allgemein bei der schonenden Oxydation hochmolekularer Kohlehydrate durch kräftige Oxydationsmittel das Endprodukt. Bedingung ist jedoch, die Reaktion so weit zu drosseln, daß die Oxydation bei diesem Zwischenprodukt stehenbleibt und möglichst geringe Verluste durch Kohlensäurebildung eintreten.

Als Oxydationsmittel werden allgemein Salpetersäure oder nach neueren Verfahren auch Stickoxyd-Sauerstoff-Gemenge verwendet, als Ausgangsmaterialien dienen sämtliche Kohlehydrate enthaltenden Naturprodukte, Sägemehl und Zuckerfabrikationsabfallprodukte, wie Melasse und Raffinadesirup. Die günstigste Reaktionstemperatur beträgt allgemein etwa 50°, um Verluste durch Kohlensäureentwicklung zu vermeiden und die Reaktionsgeschwindigkeit drosseln zu können; auf ein Teil Kohlehydrate verwendet man etwa 8 Teile Salpetersäure (D. 1,20—1,25). Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion ruhig unter gleichmäßiger Stickoxydentwicklung. Letztere hat infolge der damit verbundenen Salpetersäureverluste lange Zeit der Einführung dieses Verfahrens in die Technik hindernd im Weg gestanden, erst technische Verbesserungen mit restloser Ausnützung der Stickoxyde ohne hohe Kosten haben im Verein mit der Verwendbarkeit von Reaktionsbeschleunigern den Weg in die Technik geebnet. Die erste Angabe der Mitwirkung eines Katalysators[1]) betraf den Zusatz von 0,1—0,2% (der angewandten Zuckermenge) an Vanadiumpentoxyd. So erhält man nach *Naumann*, *Möser* und *Lindenbaum*[2]) bei Einwirkung von 500 cm³ Salpetersäure (D. 1,40) auf 50 g Saccharose, der 0,1 g V_2O_5 zugesetzt sind, nach etwa 20—30 Stunden eine vollständige Oyxdation in Oxalsäure ohne irgendwelche Verluste durch Nebenbildung von Kohlensäure, Schleim- oder Zuckersäure.

Seinen wesentlichsten Ausbau zur Wirtschaftlichkeit hat dieses Verfahren durch die *B. A. S. F.*[3]) erfahren. Als Ausgangsmaterialien eignen sich sämtliche zellulose- und zuckerhaltigen Produkte, wie Sägemehl, Holzspäne und die daraus gewonnenen ligninhaltigen Abfallprodukte, wie Zellpech. Dieses Ausgangsmaterial wird mit einer Lösung von Eisennitrat in 40—65prozentiger Salpetersäure zu einem Brei angerührt und durch diesen ein Gemisch von Luft und Stickoxyden geleitet. Die Optimal-

[1]) D. R. P. 208 999. [2]) Journ. prakt. Chem. **75**, 148 (1907).
[3]) D. R. PP. 370 972, 373 129, 373 130, 393 551; Schwz. P. 99 041; E. P. 184 627; A. P. 1 518 597; F. PP. 556 700, 535 938.

temperatur für diese schonende Oxydation beträgt etwa 60°; nachdem das Holz zum größten Teil in Lösung gegangen ist, wird vom Rückstand abfiltriert, aus dem Filtrat kristallisiert nach Abkühlen der größte Teil der gebildeten Oxalsäure aus, der restliche Anteil wird durch Kalkwasser als Kalziumoxalat ausgefällt.

Dieses Verfahren kann auch dahingehend abgeändert werden, daß die Oxydation durch Magnesiumnitrat vorgenommen wird. In einem mit Rührwerk versehenen Kessel wird technisches Magnesiumnitrat, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ eingeschmolzen und nach Erreichung einer Temperatur von 160—170° allmählich Sägemehl zugegeben. Dieses löst sich unter starkem Schäumen in der Masse; die gebildete Oxalsäure wird gleichzeitig in ihr Magnesiumsalz übergeführt. Beide Verfahren besitzen gegenüber den älteren der Oxydation mittels Salpetersäure den Vorzug, daß die Zerstörung der zellulosehaltigen Ausgangsmaterialien fast ohne Rückstände vonstatten geht und gleichzeitig höhere Oxalsäureausbeuten erhalten werden.

Eine ähnliche Verfahrensweise hat sich die *Dr. A. Wacker, Gesellschaft für elektrochemische Industrie*[1]) schützen lassen. Darnach werden als Ausgangsstoffe ebenfalls Kohlehydrate, Zellulose oder zellulosehaltige Materialien verwendet, diese mit 70prozentiger Schwefelsäure und etwas Vanadiumpentoxyd als Katalysator zu einem Brei angerührt und das Gemisch darauf bei 50° mit einem Stickoxyd-Luft-Gemisch behandelt. Der zunächst schwarz gefärbte Brei geht allmählich in Lösung, wird nach wenigen Stunden hell und scheidet nach Abfiltrieren und Kühlen technisch reine Oxalsäure aus. Die Konzentration der Schwefelsäure darf 65—70% nicht merklich unter- oder überschreiten, da Schwefelsäure nur in dieser Konzentration ein sehr gutes Lösungsvermögen für Stickoxyde besitzt. Bei Verwendung von hochprozentigem oder reinem Sauerstoff in Gegenwart von nur wenig Stickoxyd (1 Mol NO : 15—20 Mol O_2) erfolgt glatte Aufnahme des Gases.

G. Kolsky[2]) schlägt dagegen vor, die Schwefelsäure durch 50prozentige Phosphorsäure zu ersetzen, als Katalysator dient ebenfalls Vanadiumpentoxyd. Im übrigen besitzt dieses Verfahren nur unwesentliche Unterschiede gegenüber dem der *Dr. A. Wacker, Gesellschaft für elektrochemische Industrie* (s. oben).

54. Oxydation von Kohlehydraten zu Weinsäure.

Bei der Oxydation von Polyosen und Monosen durch Salpeter-Schwefelsäure zu Zucker- und Weinsäure erhält man nach Angaben der *Diamalt-A.-G.*[3]) bei gleichzeitiger Säureersparnis eine erhöhte Ausbeute an diesen

[1]) D. R. P. 409 948. [2]) A. P. 1 446 012. [3]) Ö. P. 89 263; Can. P. 233 734.

Säuren, wenn dem Reaktionsprodukt Sauerstoffüberträger, insbesondere Vanadiumpentoxyd oder Quecksilbersulfat, zugegeben werden. Die Kohlehydrate werden zunächst in Schwefelsäure gelöst, der Katalysator (2—5% der angewandten Menge an Kohlehydraten) zugegeben, auf 95° erwärmt und in die Lösung allmählich Salpetersäure (D. 1,40) zugegeben oder nitrose Gase in Gegenwart von Luft durchgeblasen. Aus dem klaren Reaktionsprodukt wird durch Auskristallisierenlassen das Säuregemisch abgeschieden, aus dem nochmals gelösten Rohprodukt die Zuckersäure darauf als saures Kalzium- oder Bariumsalz, die Weinsäure als Kaliumbitartrat ausgeschieden.

55. Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlensäure.

Die Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlensäure besitzt aus analytischen, hygienischen und praktischen Gründen, wie für die Verwendung von Kohlenoxydgasmasken, Reinigung von kohlenoxydhaltiger Luft und ähnlichen Gründen erhebliches technisches Interesse.

Für analytische Zwecke erwähnenswert ist das Verfahren der *Nitrogen-Gesellschaft*[1]), nach dem zur Oxydation von Kohlenoxyd sich besonders ein Katalysatorgemisch, das aus 85% Zement, 10% CuO und 5% Al_2O_3 besteht, eignet. Mit diesem Kontakt beginnt die Oxydation des Kohlenoxyds in Gegenwart von Sauerstoff bereits bei 210—220°, um bei 360° quantitativ zu verlaufen, während in Gegenwart anderer Katalysatoren, wie Ton, Lehm, Bauxit, die Reaktion erst in höheren Temperaturgebieten beginnt. Die Rolle des Kupfers als Katalysator besteht darin, daß primär das Kohlenoxyd zu CO_2 unter gleichzeitiger Reduktion des Kupferoxydes zu Kupfer oxydiert wird und letzteres darauf sofort wieder in CuO übergeht.

Nach Angaben von *K. Hofmann*[2]) leitet man das kohlenoxydhaltige Gas durch Chromsäurelösung, der geringe Mengen Quecksilberoxyd zugefügt sind. Dadurch wird die Oxydation des CO so beschleunigt, daß man diese Bestimmungsmethode für analytische Zwecke dienstbar machen kann.

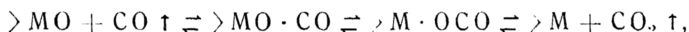
Das ausgedehnteste und bedeutendste Gebiet der Oxydation von Kohlenoxyd zu CO_2 ist die Ausarbeitung geeigneter Katalysatorengemische, mit deren Hilfe es gelingt, Kohlenoxyd in Luft bis zu Konzentrationen von 6% bei gewöhnlicher Temperatur unschädlich zu machen. Diese Stoffe bilden die Füllmaterialien der Kohlenoxydschutzmasken. Als Katalysatoren eignen sich Mangandioxyd und Schwermetalloxyde, wie Kobalt-, Kupfer- und Silberoxyd, allein oder in geeigneter Mischung angewandt. Bekannt geworden sind insbesondere „Hopcalite I", bestehend aus 60%

[1]) D. R. P. 312 726. [2]) D. R. P. 307 614.

MnO_2 und 40% CuO und „Hopcalite II", der aus 50% MnO_2, 30% CuO, 15% Co_2O_3 und 5% Ag_2O besteht. Sehr wesentlich für die Wirksamkeit ist die Art der Herstellung des Mangandioxyds.[1]) Verunreinigungen, wie adsorbiertes Alkali, ebenso höherer Feuchtigkeitsgehalt vermindern dessen Reaktionsfähigkeit in starkem Maße. Der Katalysator wird in teilweise hydratisierter Form angewandt. Teilweise Entwässerung ist notwendig zur Erzielung einer maximalen Wirksamkeit, zu starke Entwässerung setzt diese dagegen wieder herab, obwohl eindeutige Maxima bisher nicht bestimmt werden konnten. Das zu reinigende Gas ist aus gleichen Gründen vor Eintritt in den Kontakt durch geeignete Trockenmittel, wie Chlorkalzium, weitgehend von Feuchtigkeit zu befreien.

Eingehende Arbeiten über den Mechanismus der Kohlenoxydoxydation am Kontakt stammen von *A. F. Benton*[2]). Adsorptionsversuche mit verschiedenen Katalysatoren und Gasen ergaben, daß hierbei zwischen „primärer" und „sekundärer" Adsorption zu unterscheiden ist. Erstere wird durch Hauptvalenzen, letztere durch Nebenvalenzen des Katalysators verursacht. Primär adsorbierbare Gase werden hartnäckig festgehalten, die Adsorptionsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur an, bei sekundärer Adsorption fällt sie dagegen mit steigender Temperatur. Der Wirkungsgrad jener Oxydationskatalysatoren ist von der gesamten und sekundären Adsorptionsfähigkeit unabhängig, aber um so größer, je höher die primäre Adsorptionsfähigkeit ist.

Die Oxydation des Kohlenoxyds verläuft wahrscheinlich nach dem Schema



$$>MO + CO\uparrow \rightleftharpoons >MO \cdot CO \rightleftharpoons >M \cdot OCO \rightleftharpoons >M + CO_2\uparrow,$$

wobei $>MO$ und $>M$ einen Teil der Oxyd- bzw. Metalloberfläche bedeutet. Primär adsorbiertes CO kann in Gegensatz zu sekundär festgehaltenem selbst im Vakuum nur schwer entfernt werden, daraus wird gefolgert, daß der Elektronenaustausch nach $>MO \cdot CO \rightleftharpoons >MOCO \rightleftharpoons >M \cdot OCO$ verläuft. Mit letzterer Strukturformel wird die Stufe der primären Adsorption wahrscheinlich gemacht.

56. Oxydation von Kohlenoxyd mit Wasserdampf.

Insbesondere zur Darstellung von reinem oder hochprozentigem Wasserstoffgas, wie es für katalytische Hydrierungen, Reduktionen, Berginisierung von Ölen und Kohle oder zur Ammoniaksynthese verwendet wird, dient der chemischen Technik zum Teil Wassergas, Generatorgas oder zersetztes Kokereigas als Ausgangsmaterial. Diese Gase sind wie folgt etwa zusammengesetzt:

[1]) *W. A. Whitesell* und *J. C. W. Frazer,* Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2841 (1923). [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 887, 900 (1923).

	Wassergas	Generatorgas
Wasserstoff	50 %	6 %
Kohlenoxyd	44 %	30 %
Stickstoff	4 %	61 %
Kohlensäure	2 %	3 %

Die Darstellung wasserstoffreicherer Gase aus diesen beruht im wesentlichen auf folgender Reaktion: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$.

Zum ersten Male wurde diese Reaktion von *Naumann* und *Pistor*[1]) und *Hoitsema*[2]) untersucht, die bis zu 560° keine Oxydation nachweisen konnten, bei 600° waren 2%, bei 900° 8%, bei 954° 10,5% des vorhandenen CO in CO_2 und H_2 umgesetzt. *Hahn*[3]) erhielt für die Gleichgewichtskonstante $k = \frac{[CO]\,[H_2O]}{[CO_2]\,[H_2]}$ folgende Werte:

Temperatur	786°	886°	986°	1086°
k	0,81	1,19	1,54	1,95

und konnte die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bis zu 1400° experimentell bestätigen. Die Reaktion verläuft exotherm und entwickelt 500° etwa 9650 cal. Die ältesten Vorschläge zur Ausführung dieser Reaktion der Oxydation des Kohlenoxydes, des Wassergases zu Kohlensäure und Wasserstoff stammen von *Hembert* und *Henry*[4]); die Autoren schlugen vor, die Reaktion in mit feuerfesten Materialien versetzten Kammern durchzuführen. *Reag* entdeckte zu der gleichen Zeit die katalytische Wirkung von Metallkatalysatoren auf die Reaktion und *Mond* und *Langer* wenige Zeit später von feinverteiltem Nickel und Kobalt unter gleichzeitiger Herabsetzung der Temperatur auf 350—450°.

Zur technischen Durchführung gelangte dieses Verfahren in größtem Maßstabe von der *B. A. S. F.*, in den Werken *Leuna* und *Oppau*[5]) zur Herstellung von Wasserstoff für die Ammoniaksynthese. Das Rohgas, ein Gemisch von Generator- und Wassergas, wird zunächst durch Staubfänger oder Gaszentrifugen von Staubteilchen, die den Kontakt verschmutzen würden, gereinigt, mit aktiver Kohle vom Schwefelwasserstoff befreit und darauf den Kontaktöfen zugeführt, in denen über dem Katalysator die Oxydation des Kohlenoxyds mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlensäure erfolgt. Das Gas tritt zunächst durch Waschtürme von 17 m Höhe, in denen es mit Wasser von 85° berieselt und damit gleichzeitig mit Wasserdampf gesättigt wird, darauf wird es in Wärmeaustauschern weiter vor-

1) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **18**, 2724 (1885).
2) Ztschr. f. phys. Chem. **25**, 686. (1898).
3) Ztschr. f. phys. Chem. **42**, 705 (1903).
4) Compt. rend. de l'acad. des sciences **101**, 797 (1885).
5) D. R. PP. 268 929, 271 516, 279 582, 282 849, 284 176, 293 585, 300 032, 303 952, 306 303.

gewärmt, wobei die Abwärme des umgesetzten Gases das Frischgas anheizt und tritt dann in den Kontaktofen ein. Dieser enthält übereinander eine Reihe durchlochter Eisenbleche, die den Kontakt, der aus aktiviertem Eisenoxyd von hoher Porosität besteht, tragen. Die Reaktionstemperatur von annähernd 500° ist genau einzuhalten, zwecks besserer Vervollständigung der Reaktion werden je zwei Reaktionsapparate hintereinandergeschaltet, worauf das Endgas nunmehr nur noch etwa 1—2% Kohlenoxyd enthält, während der Kohlenoxydgehalt nach Verlassen des ersten Kontaktapparates noch 5% beträgt. Weitere Einzelheiten insbesondere apparativer Art sind von *Bosch*[1]), *Tour*[2]) und *Lefèbre*[3]) beschrieben worden.

Da die Reaktion exotherm verläuft, ist während des kontinuierlichen Betriebes Wärmezufuhr zu den Öfen nicht erforderlich, die genaue Einstellung der Reaktionstemperatur erfolgt durch laufende Einstellung der Vorwärmung auf bestimmte, leicht einregulierbare Temperaturen. Neben der Vorheizung durch Wärmeaustausch der Abgase läßt diese sich in vorteilhafter Weise dadurch bewirken, daß man die Gase vor dem Eintritt in den Kontaktofen durch einen elektrischen Hochspannungslichtbogen, etwa in der Art der bekannten Flammenbogenöfen, erhitzt. Die hohe Temperatur des Lichtbogens gestattet es, die Vorwärmung bei verhältnismäßig geringem Raumbedarf und mit hohem Wirkungsgrad in technisch zufriedenstellender Weise vorzunehmen.

Nach Entfernung der Hauptmenge des Kohlenoxyds nach dieser Verfahrensweise wird das restliche Kohlenoxyd weiter durch Behandeln des Gases mit Wasserdampf unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren oxydiert. Zu diesem Zwecke wird dem nunmehr nur noch bis zu 2% Kohlenoxyd enthaltenden Wasserstoff Luft und Sauerstoff zugegeben und nach Sättigung mit der notwendigen Wasserdampfmenge komprimiert und über die Kontakte geleitet. Die Sauerstoffzugabe bewirkt je nach Maßgabe der Menge des Zusatzes gleichzeitig eine Verbrennung von Wasserstoff am Kontakt, wodurch die notwendige Reaktionstemperatur ohne äußere Beheizung der Druckkörper erzielt wird. Der Verlust an Wasserstoff ist gering, da die Hauptmenge der notwendigen Wärme durch Vorwärmung des eintretenden Gas-Dampf-Gemisches zugeführt wird. In das den Druckapparat verlassende, nunmehr nur noch 0,02—0,04% CO enthaltende Gas wird zunächst Wasser eingespritzt, das sich damit auf 90 bis 95° erwärmt und zur Dampfsättigung des Frischgases verwendet wird.[4])

1) Chem.-Ztg. **44**, 721 (1920). 2) Chem. Metall. Engin. **26**, 245, 307 (1922).
3) Ind. chim. **8**, 44, 86 (1921).
4) *B. A. S. F.*, D. R. P. 337 153; *Patart*, E. P. 228 153.

Als Kontaktmassen eignen sich vor allem Eisenoxydkatalysatoren, da diese gegenüber Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen nahezu unempfindlich sind, während Nickel- und Kobaltkatalysatoren insbesondere durch organische Schwefelverbindungen schnell vergiftet werden und damit ihre Wirksamkeit einbüßen.

Erstere werden dargestellt aus gefälltem Eisenhydroxyd, das nach gründlichem Auswaschen der zunächst in ihm enthaltenen Anionen mit gelöschtem chemisch reinen Kalk zu einer pastenartigen Masse angerührt wird, die in Formstücke von geeigneter Größe verarbeitet wird.[1]) Die rohen Formstücke werden bei Temperaturen von 200—300° getrocknet und sind darauf zum Einfüllen in die Kontaktöfen gebrauchsfertig, Erhitzen derselben auf 800° übersteigende Temperaturen ist dagegen zu vermeiden, um einer Sinterung des feinporigen aktiven Materials vorzubeugen.[2]) Die Herstellung der gleichwertigen Nickel- und Kobaltkatalysatoren erfolgt auf demselben Wege.

Als wirksame Aktivatoren zu diesen Katalysatoren haben sich geringe Zusätze der Oxyde des Silbers, Urans, Molybdäns, Thoriums, Chroms, Antimons und Berylliums erwiesen.[3])

Mit der Entdeckung der allgemein erhöhten Wirksamkeit von Mehrstoffkatalysatorensystemen gegenüber Einstoffkontakten wurde von der *B. A. S. F.*[4]) auch für das Gebiet der katalytischen Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlensäure eine größere Anzahl hochaktiver Metallpaare von wesentlich erhöhter Wirksamkeit aufgefunden; insbesondere folgende Metallgruppierungen Cu—Zn, Zn—Cr und Pb—U besitzen sehr hohe Aktivität, ferner, ebenfalls nach Untersuchungen der *B. A. S. F.*[5]), eisenreiche Nickelkontakte, die infolge ihres hohen Gehaltes an Eisen die schädliche Nebenreaktion $CO + 2 H_2 = CH_4 + H_2O$ unterbinden. Letzterer Katalysator wird insbesondere wegen des hohen Nickelpreises vorteilhaft auf keramischen Massen, Bimsstein, Bauxit oder Tonscherben niedergeschlagen verwendet.

Eingehende Untersuchungen über die Wirksamkeit verschiedener Einstoff- und Mehrstoffkatalysatorensysteme stammen von *Evans* und *Newton.*[6]) Die Verfasser mischten Wassergas mit 33% Kohlenoxydgehalt im Verhältnis 1 : 3 mit Wasserdampf und ließen stündlich eine Gasmenge, die dem 600fachen des Katalysatorvolumens entsprach, über den Kontakt streichen. Aus dem reichhaltigen Untersuchungsmaterial seien die wichtigsten Ergebnisse in der nachstehenden Aufstellung wiedergegeben:

---

1) *B. A. S. F.*, D. R. P. 292 615.
2) *B. A. S. F.*, D. R. P. 303 952.
3) *B. A. S. F.*, D. R. P. 279 582.
4) D. R. P. 284 176.
5) D. R. PP. 282 849, 297 258.
6) Ind. Engin. Chem. **18**, 513 (1926).

Kontaktmaterial und dessen Zusammensetzung	bei 380° CO in Vol.-Proz. im entweichenden trockenen Gas	bei 444° CO in Vol.-Proz. im entweichenden trockenen Gas
Co	—	1,2
Fe	—	1,1
Fe als Fe_3O_4	5,6	0,9
Cr	14,8	6,5
99% Co, 1% K	0,5	0,9
94% Co, 5% Al, 1% K	0,6	1,0
99% Fe, 1% K	5,2	1,2
94% Fe, 5% Al, 1% K	1,7	1,0
65% Fe, 25% Co, 10% Al	4,3	0,9
84% Fe, 10% Co, 5% Al, 1% K	0,7	1,0
94% Fe, 5% Co, 1% K	2,0	1,0
94% Fe, 6% Cr	2,3	1,8
95% Fe, 5% Mn	4,6	1,0

Bemerkenswert ist an diesen Versuchsergebnissen, daß hier im Gegensatz zu vielen anderen katalytisch beschleunigten Reaktionen Mehrstoffsysteme eine schlechtere Wirksamkeit zeigen als Einstoffkatalysatoren; Kobalt und Eisen allein angewandt, bewirken bei 380° dagegen quantitativen Umsatz.

57. Katalytische Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe und deren Verbindungen.

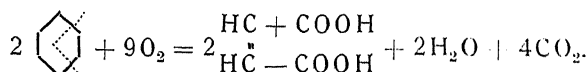
Die katalytische Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe und deren Verbindungen erfolgt bis auf wenige Ausnahmen in der Gasphase, die zu oxydierenden Verbindungen werden mit der theoretisch notwendigen Luftmenge oder einem Mehrfachen davon über geeignete Kontakte geleitet. Die Anwendung reinen Sauerstoffs erfolgt in sehr untergeordnetem Maße, da sämtliche Oxydationsreaktionen mit positiver Wärmetönung verlaufen und durch notwendige Abführung der freiwerdenden Wärmemengen die Apparate sehr kompliziert würden. Der Stickstoff der Oxydationsluft bzw. deren Überschuß dagegen erlaubt eine annähernde Konstanthaltung der optimalen Reaktionstemperatur durch Abführung der gebildeten Wärmemengen.

Als Katalysatoren der Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen eignen sich die auch sonst gebräuchlichen Oxydationskatalysatoren, wie Vanadiumpentoxyd, Molybdänsäureanhydrid oder andere seltene Erden, Schwermetalloxyde, Edelmetalle u. a. Ebenso ist die Art der technischen Durchführung der Oxydation der einzelnen Verbindungen untereinander nur wenig verschieden, wenn sich in einzelnen Fällen auch interessante Varianten ergeben.

58. Oxydation von Benzol.

In flüssigem Zustande verhält sich Benzol gegenüber Oxydationsmitteln ziemlich indifferent; Luftsauerstoff zeigt nur unmerkliche Einwirkung, Ozon bildet ein äußerst explosives Ozobenzol, das Peroxydcharakter aufweist. Flüssige oder feste kräftige Oxydationsmittel dagegen oxydieren sofort zu Kohlensäure und Wasser, während Zwischenprodukte kaum in nennenswerter Menge beobachtet werden konnten. Erst durch Katalyse von dampfförmigem Benzol über geeignete Katalysatoren gelang es, die Oxydation so zu lenken, daß fast kein CO_2, dafür aber wertvolle Oxydationszwischenprodukte, vornehmlich Maleinsäure, gebildet werden.

Eingehende Untersuchungen hierüber stammen von der *Barret Comp.*, New York. Nach deren Verfahren[1]) leitet man Benzolluftgemische bei 400—450° über Vanadiumpentoxyd und erhält so in guter Ausbeute Maleinsäure. Hierbei tritt Spaltung des Benzolmoleküls ein:



$$2\,C_6H_6 + 9\,O_2 = 2\,\begin{matrix} HC-COOH \\ \| \\ HC-COOH \end{matrix} + 2\,H_2O + 4\,CO_2.$$

Da Schwefelverbindungen, wie Thiophen, Schwefelkohlenstoff und ähnliche, die stets in technischem Benzol enthalten sind, den Katalysator in seiner Wirksamkeit bald lähmen würden, reinigt die *Barret Co.*[2]) diese Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Naphthalin usw. von in ihnen enthaltenen Verunreinigungen durch Überleiten der Dämpfe mit geringen Mengen Luft gemischt über einen Vorkontakt aus Vanadium-, Kupfer-, Aluminium- oder Thoriumoxyd bei 280—320°, wodurch nur diese Verunreinigungen, nicht dagegen die Kohlenwasserstoffe selbst oxydiert werden.

Nur unwesentliche Abänderungen hierzu bringt das Verfahren von *C. R. Downs.*[3]) Zwecks Konstanthaltung der optimalen Reaktionstemperatur empfiehlt dieser[4]), innerhalb der Reaktionszone in besonderen Rohrsystemen Quecksilberdämpfe zu verteilen, die zwar mit dem Katalysator nicht in unmittelbare Berührung kommen dürfen, um dessen Vergiftung vorzubeugen, dafür aber eine vorzügliche Wärmeabfuhr darstellen. Das Quecksilber darf nicht vollständig verdampfen, sondern ist nach Kondensation der Dämpfe stets zurückzuführen.

Nach Angaben der *The Selden Corp.* wird das Vanadiumpentoxyd[5])

[1]) D. R. P. 365 894; E. PP. 1 374 720, 165 076, 167 219; A. PP. 1 377 534, 1 380 277, 1 515 299; F. P. 535 086; Holl. P. 6037.

[2]) A. P. 1 417 367; F. P. 526 005; Schwz. P. 90 090; Schwed. PP. 54 492, 55 500. [3]) A. PP. 1 318 631, 1 318 632, 1 318 633.

[4]) D. R. P. 404 998; A. P. 1 374 720. [5]) Schwed. P. 57 335.

zweckmäßig vor seiner Verwendung geschmolzen und darauf fein gemahlen, die *Monsanto Chemical Works*[1]) schlagen vor, Vanadylzeolithe als Katalysator zu verwenden. Zu deren Herstellung reduziert man eine heiße Lösung von 64 g Kaliumvanadat in 1 l Wasser mit gasförmiger schwefliger Säure, alkalisiert und setzt eine Lösung von 1500 g Kaliwasserglas von 30° Bé und 40 g Kaliumborat in 8 l Wasser zu. Nach Erwärmen wird das Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und so der Niederschlag eines Bor-Vanadiumsilikates vom Zeolithtypus erhalten, der nach Trocknen mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt wird, um das Vanadium zur fünfwertigen Stufe aufzuoxydieren.

Die Reinigung der katalytisch gewonnenen Maleinsäure[2]), die geringe Mengen von Benzochinon und dunkelgefärbte Zersetzungsprodukte enthält und von denen sie weder durch Destillation mit Wasserdampf oder im Vakuum getrennt werden kann, ist nur schwer durchführbar. Die rohe, wasserhaltige Säure wird mit organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Solventnaphtha versetzt und das Gemisch der Destillation unterworfen. Zunächst gehen Wasser und die Lösungsmittel zusammen mit dem Chinon und den anderen Verunreinigungen über, während Maleinsäureanhydrid zurückbleibt und erst gegen Beendigung der Destillation übergetrieben wird. Bei der Abkühlung dieses Nachlaufes scheidet sich darauf die Maleinsäure in reiner Form aus.

59.

Zur Oxydation von Benzol zu Phenol belädt man nach *C. H. Bibb*[3]) bei 60° Luft mit Benzoldampf, gibt 1% an Stickoxyden zu und leitet dieses Gemisch, das aus 1 Teil Benzoldampf: 3 Teilen Luft besteht, durch ein Quarzrohr. Die Stickoxyde bilden hierbei den Sauerstoffüberträger. Das Reaktionsprodukt wird auf 85° abgekühlt und das Phenol als bräunliche, geringe Mengen Naphthalin, Diphenyl und Diphenylenoxyd enthaltende Flüssigkeit erhalten. Nicht umgesetztes Benzol wird bei weiterer Kühlung der Reaktionsabgase abgeschieden. Die weitere Reinigung des Phenols erfolgt durch fraktionierte Vakuumdestillation.

Nach dem Verfahren der *Dow Chemical Co.*[4]) erhält man Phenole aus Benzolkohlenwasserstoffen durch Druckerhitzung in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren. Der Autoklav wird zu je einem Drittel mit 20prozentiger Natronlauge und Benzol beschickt, etwas Uranoxyd und Vanadiumoxyd als Katalysator zugefügt und etwa 1 Stunde auf 330—360° erhitzt. Nach Abkühlen wird das wasserklare Reaktionsgemisch ab-

---

[1]) E. P. 266 007; F. P. 635 717; *Selden Corp.*, E. P. 281 307.
[2]) A. P. 1 424 138. [3]) A. P. 1 547 725. [4]) A. P. 1 595 299.

gelassen, nicht umgesetztes Benzol mit Wasserdampf abdestilliert und die Natriumphenolatlösung nach Ansäuern nach dem üblichen Verfahren aufgearbeitet.

Beide Verfahren besitzen unter normalen wirtschaftlichen Verhältnissen nur untergeordnete Bedeutung, da Phenol als Produkt der Teerdestillation in völlig ausreichender Menge zur Verfügung steht, in Kriegsfällen dürften dagegen bei gesteigerter Nachfrage nach Phenol diese Verfahren Anwendung finden.

60. Oxydation und Dehydratation von Hexahydrophenol über Katalysatoren.

Diese Umsetzungen beanspruchen nur wissenschaftliches Interesse, seien aber dennoch angeführt, da sie eine merkwürdige Kombination von Oxydation und Dehydration zeigen; sie stammen von *S. Komatsu* und *B. Masumoto.*[1]) Bei vergleichenden Bestimmungen der katalytischen Wirksamkeit von reduziertem Kupfer, Nickel und von Thoriumoxyd bei 200—300° gegenüber Hexahydrophenol erhielten sie nebeneinander als Reaktionsprodukte Phenol, Zyklohexanon (durch Dehydrierung), Zyklohexan, Dizyklohexyläther (durch Dehydration) und daneben Benzol und Dodekahydrotriphenylen. Die Menge des umgewandelten Hexahydrophenols beträgt bei 200° für Nickel 34%, Cu 67%, ThO_2 22%. Die Optimaltemperatur liegt für Cu bei 200°, für Ni zwischen 200 und 300°, für ThO_2 bei 300°. Über das Verhältnis von Oxydation und Dehydratation (in Prozenten) gibt nachfolgende Aufstellung Aufschluß:

		Oxydation	Dehydratation	Oxydation / Dehydratation
Ni.	200°	94,2	5,8	16,24
Ni.	300°	95,6	4,4	21,73
Cu	200°	63,4	36,5	1,74
Cu	300°	59,4	40,6	1,46
ThO_2	200°	62,2	37,8	0,65
ThO_2	300°	10,9	89,1	0,12

61. Oxydation von Toluol zu Benzaldehyd und Benzoesäure.

Neben dem Verfahren der Herstellung von Benzaldehyd bzw. Benzoesäure durch Verseifen von Benzylchlorid bzw. Benzalchlorid gelingt es auch, diese Stoffe durch Oxydation von Toluol direkt herzustellen. Letztere

[1]) Mem. Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto A 9, 15 (1925).

Methode besitzt gegenüber der ersten den Vorzug, daß ein billiges, in genügender Menge vorhandenes Ausgangsmaterial Verwendung finden kann, die Herstellung in einer Stufe ohne Zwischenprodukte durchgeführt und der erhaltene Benzaldehyd völlig chlorfrei gewonnen wird.[1]) Aufgefunden wurde diese Oxydation erstmalig in der *B. A. S. F.*[2]) und von *F. Raschig*[3]) technisch durchgebildet. Danach wurde Toluol durch Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure zu dem entsprechenden Aldehyd oxydiert. Dieses Verfahren, das im einzelnen gut durchgebildet wurde, hat in der katalytischen Oxydation des Toluols mit Luft einen starken Konkurrenten gefunden, der es bereits in seiner Ausdehnung weit überflügelt und eine vollständige Umstellung dieser Betriebe zur Folge gehabt hat.

Das Toluolluftgemisch wird im Verhältnis 1 : 5 bis 1 : 10 bei 300 bis 400° über Kontaktmassen geleitet, die Reaktionsabgase gekühlt und das Kondensat auf nicht umgesetztes Toluol, Benzaldehyd und Benzoesäure aufgearbeitet.

Eine sehr zweckmäßige Anordnung für die Durchbildung eines kreisförmigen Prozesses hat sich die *I. G. Farbenindustrie*[4]) schützen lassen. Nach deren Angaben leitet man ein beim Durchleiten von Luft durch 60 bis 70° heißes Toluol hergestelltes Toluolluftgemisch im Kreislauf bei 400° über einen aus Kupfer- und Uranmolybdat bestehenden Zweistoffkatalysator. Der bei der Oxydation verbrauchte Sauerstoff wird fortlaufend durch frischen ersetzt und gleichzeitig gebildetes CO_2 entfernt. Die Reaktionsgase kühlt man in einem Wärmeaustauscher durch die neueintretenden Gase vor und darauf in einem Wasserkühler weiter auf 60—70° herunter. In der an den Kühler sich anschließenden Vorlage sammelt sich ein Gemisch von Benzaldehyd und Benzoesäure an, während die aus Toluol- und nur noch wenig Benzaldehyddämpfen und Luft bestehenden Abgase nach dem Gegenstromprinzip mit frischem Toluol beschickte auf 60—70° erwärmte Rieseltürme durchstreichen und sich von neuem mit Toluoldämpfen beladen. Die Fortbewegung der Gase erfolgt durch Gaszirkulationspumpen. Dadurch ist ein kontinuierlicher Kreislauf gegeben und die Reaktionsprodukte können zeitweise abgelassen werden.

Je nach der Art des verwendeten Katalysators tritt vorzugsweise Bildung von Benzaldehyd oder Benzoesäure ein, da die Reaktionsauslese und -lenkung je nach der verwendeten Kontaktmasse ganz verschieden ist. Nachfolgende Aufstellung bringt eine Zusammenfassung der diesbezüglichen Patentliteratur:

[1]) Aus Benzalchlorid hergestellter technischer Benzaldehyd enthält 0,10 bis 0,15 % Chlor, technischer „chlorfreier" Aldehyd bis zu 0,05 % Chlor.

[2]) Chem.-Ztg. **22**, 292 (1898); **23**, 872 (1899); F. P. 276 258.

[3]) Chem.-Ztg. **24**, 446 (1900).

[4]) D. R. P. 446 912.

Patentnummer	Patentinhaber	Reaktions-temperat.	Katalysator	Bemerkungen
E. P. 263 201	*W. A. Caspari*	300°	V_2O_5	Gleichzeitige Bildung von Benzaldehyd und Benzoesäure
D. R. P. 446 912	*I. G. Farbenindustrie A.-G.*	400°	Kupfer-u. Uranmolybdat	Gleichzeitige Bildung von Benzaldehyd und Benzoesäure
A. PP. 1 636 854 1 636 855 Schwz. P. 90 090 Schwed. PP. 54492 55 500 E. PP. 189 091 189 107 F. P. 556 210	*The Barret Corp.*	350°	Molybdän- und Uranoxyd (im Verhältnis 1 : 10). Als Aktivator CuO	Vorzugsweise Aldehydbildung
Schwz. P. 88 382	*The Selden Corp.*	400°	V_2O_5, MO_2	Vorzugsweise Aldehydbildung
E. P. 228 771	*E. B. Maxted*	290°	Wismutvanadinat	Benzaldehyd
		290°	Zinnvanadinat	Benzoesäure
Journ. Russ. Phys. chem. Ges. **40**, 652 (1908) D. R. PP. 347 610 349 089 379 822 E. PP. 156 244 156 245	*Orloff*	200°	Koks	Benzoesäure
145 071 F. P. 532 163 Schwz. PP. 88 189 95 229	*A. Wohl*	300°	V_2O_5 oder MoO_3 auf Bimsstein	Vorzugsweise Benzaldehyd
A. P. 1 560 297	*Ellis-Foster Co.*	200—500°	Mehrstoffkatalysator, bestehend aus Fe_2O_3, V_2O_5, Cr_2O_3 u. Ag_2O	Benzaldehyd und Benzoesäure

Eine interessante Abänderung dieses Verfahrens hat sich die *I. G. Farbenindustrie*[1]) schützen lassen. Sie verwendet an Stelle des Luftsauerstoffs zur Oxydation Kohlensäure, die selbst unter Sauerstoffabgabe zu CO reduziert wird. Die Verwendung von CO_2 besitzt gegenüber Sauer-

[1]) D. R. P. 408 184.

stoff oder Luft den Vorzug, daß Explosionen ausgeschlossen sind. Zwecks Darstellung von Benzaldehyd leitet man nach diesem Verfahren ein Gemisch von Toluoldampf mit überschüssigem feuchtem CO_2 bei 450—500° über einen Katalysator, der aus auf Bimsstein niedergeschlagenem Vanadiumpentoxyd besteht. Die Reaktionsabgase werden gekühlt und es scheidet sich reiner Benzaldehyd mit höchstens Spuren von nicht oxydiertem Toluol ab. In ähnlicher Weise, bei 480—500°, erhält man aus Anthrazen Anthrachinon, so daß diese Methode allgemeinerer Anwendung fähig zu sein scheint.

Eine bemerkenswerte Variante der Oxydation der CH_3-Gruppe des Toluols bildet das Verfahren von *A. Eckart*[1]), obwohl dieses kein technisches Interesse besitzt. Nach diesem belichtet man Toluol unter langsamem Durchleiten von sauerstoffhaltigen Gasen und erhält so nach 30 Tagen eine Ausbeute von 30% an Aldehyd und Benzoesäure. Beschleunigt wird die Oxydation durch Zugabe von Wasser, sie geht dann bis zu 50% der angewandten Toluolmenge, ferner durch Anthrachinon oder Essigsäureanhydrid. Als Nebenprodukte bilden sich ferner Dibenzyl, Isohydro- und Hydrobenzoin.

Diese Reaktion ist nicht auf Toluol beschränkt, sondern allgemeinerer Anwendung fähig, so entstehen aus den Xylolen Toluylsäuren, aus Äthylbenzol Azetophenon, aus Methylnaphthalinen Naphthalinkarbonsäuren, aus Hydrochinon Chinhydron.

Von den Verfahren der katalytischen Oxydation des Toluols in der flüssigen Phase seien folgende genannt, die infolge ihres diskontinuierlichen Betriebes und hohen Kosten jedoch keine weitere Bedeutung erlangt haben, da die Oxydation des Toluols mittels Luft bereits zu 90% Umwandlung zu Benzaldehyd bzw. Benzoesäure ergibt.

Nach Angaben der *Seydel Chemical Co.*[2]) erhitzt man eine Mischung von 35prozentiger Salpetersäure und Toluol nach Zugabe von etwas Braunstein als Sauerstoffüberträger im Rührautoklaven 6—7 Stunden lang auf 80—90°, läßt erkalten, entfernt aus der Mischung die Abfallsäure, neutralisiert mit Natronlauge oder Karbonat und fällt aus der alkalischen klaren Lösung die gebildete Benzoesäure vermittels einer Mineralsäure aus, wäscht auf einem säurefesten Filter aus, zentrifugiert den Filterkuchen, trocknet und sublimiert. Die Ausbeute an Benzoesäure beträgt 70—80%. Die dazu notwendige Apparatur besteht aus hochwertigen säurefesten Eisensiliziumlegierungen. Die gebildeten Stickoxyde müssen von Zeit zu Zeit durch Einblasen von Sauerstoff entfernt werden und bilden eine große Verlustquelle des Verfahrens, da der Salpetersäureverbrauch beträchtlich ist.

---

[1]) D. R. P. 383 080; E. P. 182 487; F. P. 553 262. [2]) A. P. 1 576 999.

Benzoesäure bildet sich aus Benzaldehyd bereits langsam beim Stehen an der Luft, beschleunigt wird diese Oxydation nach *G. Blanc*[1]) durch Zusätze von Oxydationskatalysatoren, wie von NiO, Co_2O_3, CuO und andere. In Gegenwart dieser Stoffe steigt die Temperatur beim Durchleiten von Luft rasch an, nach Erreichung von 100° ist zur Vermeidung weiterer Temperatursteigerung zu kühlen und die Oxydation bis zum völligen Umsatz fortzusetzen. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlen wird das pulverförmige feste Rohprodukt in Wasser gelöst, mit wenig Permanganat bis zur vollständigen Entfärbung versetzt und nach dem üblichen Verfahren aufgearbeitet. Die Ausbeute an Benzoesäure ist annähernd quantitativ.

62. Oxydation von Toluolderivaten.

Bei der Übertragung der allgemein üblichen Verfahren der Oxydation von Toluol mittels Luft auf Toluolderivate erhält man analoge Oxydationsprodukte, wie nachstehende Aufstellung der einschlägigen Patentliteratur zeigt:

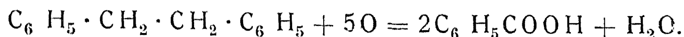
Patentnummer	Patentinhaber	Verfahren	
E. P. 237 688	*E. B. Maxted*	o-Chlortoluol p-Nitrotoluol	o-Chlorbenzoesäure p-Nitrobenzoesäure
E. PP. 189 091 189 107 F. P. 556 210	*The Barret Corp.*	Mesitylen p-Cymol	1,3-Dimethyl-5-benzaldehyd p-Toluylaldehyd
A. P. 1 377 534 E. P. 167 219	*The Barret Corp.*	o-Kresol	Salizylaldehyd und Salizylsäure
D. R. P. 397 212 E. P. 199 886 F. P. 550 293	*I. G. Farbenindustrie A.-G.*	Benzylalkohol	Benzaldehyd

63. Zur Oxydation von Dibenzyl nach dem Verfahren der Union Carbide Co.[2])

behandelt man Dibenzyl in Gegenwart geeigneter Sauerstoffüberträger, wie Braunstein oder Eisenoxyd und Alkali oder Alkalikarbonat im Autoklaven bei 200—300° mit Sauerstoff oder Luft unter erhöhtem Druck,

[1]) F. P. 586 383. [2]) A. P. 1 463 255.

indem die Oxydationsgase zweckmäßig durch die Schmelze durchgeblasen werden und setzt dies fort, bis sämtliches Dibenzyl in Natriumbenzoat umgewandelt ist. Die Benzoesäure wird darauf nach den üblichen Methoden ausgeschieden und gereinigt. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + 5O = 2C_6H_5COOH + H_2O.$$

Nach weiteren Angaben der gleichen Firma[1]) ist ein Zusatz besonderer Sauerstoffüberträger wie der oben angeführten nicht notwendig, da Alkalihydroxyd allein bereits genügend katalytische Eigenschaften aufweist. Obwohl hiernach ein völlig chlorfreies Produkt gewonnen wird, kommt dem Verfahren kaum größere Bedeutung zu, da das hierfür erforderliche Dibenzyl erst aus Benzol und Äthylenchlorid synthetisiert werden muß.

64. Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid.

Analog der katalytischen Oxydation von Benzol zu Maleinsäure und von Toluol zu Benzaldehyd und Benzoesäure erfolgt die Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid. Diese Synthese überragt in ihrer Bedeutung weit die oben genannten, da Phthalsäureanhydrid in großen Mengen als Ausgangsstoff für die verschiedensten Farbstoffe gebraucht wird. Demgemäß ist die diesbezügliche Patentliteratur sehr reichhaltig, ohne jedoch größere prinzipielle Unterschiedlichkeiten aufzuweisen. Die durchschnittliche Ausbeute an Phthalsäureanhydrid nach diesem Verfahren beträgt 80—95%.

Im allgemeinen sättigt man bei höherer Temperatur (100—110°) Luft oder andere sauerstoffhaltige Gase mit Naphthalin und leitet dieses Gas-Dampf-Gemisch bei 300—500° über geeignete Kontaktmassen. Die Optimaltemperatur der Oxydation ist allein von dem verwendeten Katalysator abhängig. Da bei der Oxydation beträchtliche Wärmemengen entwickelt werden und deren restlose Abführung aus der Reaktionszone ein unbedingtes Erfordernis ist, um Überhitzungen zu vermeiden, ist es notwendig, statt der theoretisch notwendigen Luftmenge einen 5 bis 15fachen Überschuß (je nach Art der Ofenkonstruktion) anzuwenden. Da die diesbezüglichen Arbeiten sich meist nur in der Art des Katalysators unterscheiden, seien sie in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

[1]) A. P. 1 502 941; Can. P. 238 730; E. P. 197 319; Schwz. P. 106 554; F. P. 565 153.

Patentnummer	Patentinhaber	Katalysator	Optimaltemperatur	Bemerkungen
A. P. 1 374 722	*The Barret Co.*	Al_2O_3	450°	—
A. P. 1 489 741 E. P. 153 252	*The Barret Co.*	V_2O_5, MoO_3	450°	Katalysatorgemisch im Verhältnis 65 V_2O_5 zu 35 MoO_3, 1 % CuO als Aktivator
Schwz.P. 87 967 Schwed.P. 54 880	*The Selden Corp.*	MoO_3	350—450°	—
E. P. 228 771 D. R. P. 379 822	*E. B. Maxted*	Wismutvanadinat	260—310°	—
Schwz.PP. 88 189 95 507 E. P. 145 071	*A. Wohl*	V_2O_5 auf Bimsstein	330°	—
E. P. 182 843	*F. W. Attack* u. *British Alizarina Co.*	Titanoxyd auf Bimsstein	450°	Zugabe v. Stickoxyden zu den Reaktionsgasen zwecks weiterer Beschleunigung der Reaktion
E. P. 164 785	*British Dyestuffs Corp.*	Vd OCl_3	300°	—

Eine besondere apparative Anordnung der Durchführung der Oxydation, die wie bereits erwähnt, zwecks genügender Wärmeabfuhr schwierig und nur mit Spezialapparaten durchzuführen ist, beschreibt *E. J. du Pont de Nemours.*[1]) Der Apparat besteht aus einem großen geschweißten eisernen Gehäuse, in dem durch die ganze Länge parallele Rohre über- und nebeneinander gelagert sind. Das Reaktionsgasdampfgemisch wird zunächst durch ein Mittelrohr zugeführt und darauf in die einzelnen Katalysatorrohre verteilt, die den Kontakt enthalten. Die gesamte Apparatur ist mit geschmolzenem Kaliumnitrat und Natriumnitrat oder anderen Salzen angefüllt, die Beheizung der Apparatur erfolgt durch Brenner vom Boden her. Durch jene Schmelzen von hoher Wärmeleitfähigkeit soll eine genügende Wärmeabfuhr möglich sein.

A. G. Green[2]) dagegen will die Oxydation in Reaktionskammern durchführen, deren Wandungen mit einer katalytisch unwirksamen Schicht, z. B. Natriumsilikat oder Asbest überzogen sind. Das Innere der Kammer

[1]) A. PP. 1 515 299, 1 599 228. [2]) E. P. 249 973.

ist durch einzelne Platten untergeteilt, die mit Vanadiumpentoxyd überzogene Bimssteinplatten tragen; zwischen letzteren sind weiter Streudüsen angeordnet, die Wasser in feinster Verteilung ausstreuen, das sofort verdampft und zur Bindung und Abführung der Reaktionswärme und Regelung der Arbeitstemperatur dient. Durch die bessere Wärmeleitung des Dampfes wird gleichzeitig eine Überhitzung der Katalysatoroberfläche und eine eventuelle Verbrennung der Kohlenwasserstoffe zu CO_2 vermieden.

Die Reinigung des durch katalytische Oxydation von Naphthalin gewonnenen Phthalsäureanhydrids erfolgt nach Angaben der *The Selden Corp.*[1]) durch Sublimation und fraktionierte Kondensation unter Benutzung eines Gas- oder Luftstromes als Träger der Dämpfe. Die Sublimationskammer ist durch Siebwände in einzelne verschieden temperierte Abteilungen eingeteilt, die in der Strömungsrichtung der Dämpfe stufenförmig erhöht angeordnet sind und an den Siebwänden Schüttelvorrichtungen enthalten. In der untersten Kammer wird das rohe Phthalsäureanhydrid mit heißer Luft von 150—200° behandelt, das heiße Gas dann in die erste Abteilung der Kondensationskammer geleitet und gelangt durch die Siebwände in die nachfolgenden Abteilungen. In den ersten zwei bis drei Abteilungen erfolgt die Kondensation der reinen Phthalsäureanhydridkristalle, die sich vornehmlich an den Siebwänden absetzen, von da durch Schlagwerke abgeschüttelt und durch Mannlöcher entfernt werden. Die Temperatur der Kondensationskammern fällt von 115° auf 70° ab, man erhält so ein Phthalsäureanhydrid mit einem Gehalt von 97,5%, das als Verunreinigungen noch 0,6% Maleinsäureanhydrid, 0,5% Benzoesäure, 1% Wasser und 0,2% Naphthalin enthält in einer Ausbeute von 85% des angewandten Rohproduktes.

65. Phthalimid aus α-Nitronaphthalin.

Nach Angaben der *British Dyestuffs Corp. Lim.*[2]) erhält man nach einem analogen Verfahren aus α-Nitronaphthalin Phthalsäureimid. Ein heißer Luftstrom wird nach Anwärmung bei 120—130° mit α-Nitronaphthalindampf gesättigt und dieses Luft-Dampfgemisch darauf bei 330 bis 370° durch Eisenrohre geleitet, die als Katalysator auf Bimsstein aufgetragenes Vanadiumpentoxyd enthalten. Das durch Kondensation gewonnene rohe Phthalimid, das in einer Ausbeute von annähernd 90% entsteht und daneben nur geringe Mengen Phthalsäureanhydrid enthält, wird aus heißem Wasser umkristallisiert und ist darauf für technische Zwecke genügend rein.

Bei der Oxydation von Methylnaphthalinen nach dem gleichen Ver-

[1]) D. R. P. 406 203; E. P. 153 252. [2]) F. P. 554 178.

fahren[1]) erhält man als Reaktionsprodukte Phthalsäureanhydrid gemeinsam mit Naphthalsäureanhydrid und Benzoesäure, die durch fraktionierte Kondensation getrennt werden müssen.

66. Anthrachinon.

Bis vor kurzer Zeit wurde Anthrachinon ausschließlich durch Oxydation von Anthrazen mittels Chromsäure in Eisessig oder Alkalibichromat und Schwefelsäure — und Gewinnung von Chromalaun als Nebenprodukt — hergestellt. Besonders das letztere Verfahren hatte in Deutschland vor dem Weltkriege große Bedeutung für die Chromalaunfabrikation, das angewandte Anthrazen diente allein als Reduktionsmittel, und somit konnte das anfallende Anthrachinon mit Gewinn zu gleichem Preis wie Anthrazen verkauft werden. Mit der Steigerung der Bedeutung und Produktion des Anthrachinons als wertvolle Ausgangssubstanz für die verschiedensten Farbstoffe änderte sich jedoch das Wirtschaftsbild, so daß bald für die großen anfallenden Mengen an Chromalaun keine Verwendung mehr bestand, diese vielmehr elektrolytisch zu Bichromat aufoxydiert werden mußten und darauf in den Betrieb wieder zurückgingen.

Diese Verfahren sind jetzt jedoch völlig verlassen worden und allgemein sind katalytische Methoden in Anwendung gekommen. Die ersten Versuche unternahmen *Hofmann*, *Quoos* und *Schneider*[2]), die gute Ergebnisse mit Natriumnitrat oder Chlorat in Gegenwart größerer Mengen Magnesiumchlorid erhielten, und *Hofmann* und *Ritter*[3]), die als Oxydationsmittel Natriumchlorat und als „Überträger“ Osmiumsalze verwandten. Technisch sind diese Verfahren wie auch andere, nach denen die Oxydation mit Salpetersäure unter Zusatz von Quecksilber[4]) erfolgen soll, nicht durchgeführt worden.

Beachtung dagegen verdienen die Vorschläge der *Chemischen Fabriken Worms A.-G.*[5]) Danach wird in einem wasserfreien sauren Medium (Eisessig) gelöstes und suspendiertes Anthrazen in Gegenwart eines wasserbindenden Mittels, wie Essigsäure- oder Propionsäureanhydrid und einer geringen Menge Nitrit und Natriumazetat unter Druck mit Sauerstoff oder sauerstoffenthaltenden Gasen behandelt. Die Reaktionstemperatur beträgt 80—90°, als Reaktionsverstärker wird vorteilhaft noch etwas Kobaltnitrat[6]) zugegeben. Nach einigen Stunden ist die Oxydation beendet

[1]) *E. J. du Pont de Nemours*, A. P. 1 591 619.
[2]) Ber. **47**, 1991 (1914); D. R. P. 277 733 (1913). [3]) Ber. **47**, 2238 (1914).
[4]) D. R. PP. 283 213, 284 083, 284 084.
[5]) *Chem. Fabriken Worms A.-G.*, D. R. P. 350 494; F. P. 528 560; E. P. 156 538, Schwz. P. 91 564; Holl. P. 7521; Schwed. P. 54 021; A. P. 1 466 683.
[6]) *Chem. Fabr. Worms A.-G.*, E. PP. 156 215, 156 540, 169 145; Holl. P. 5401; F. P. 528 373; Schwz. PP. 84 262, 91 090.

und das ausgeschiedene Anthrachinon, das frei von Stickstoffverbindungen ist, wird abfiltriert. Im Rohanthrazen enthaltenes Karbazol bleibt als Nitrosokarbazol in der Lauge zurück; es ist daher möglich, bei einem Ausgangsmaterial von 70% Reinheit mit einer Ausbeute von 90—100% (auf Anthrazen berechnet) Anthrachinon von einem Reinheitsgrad von 92—97% herzustellen.

Ähnlich arbeitet das Verfahren von *A. Wohl*[1]), nach dem Anthrazen mit Eisessig in Gegenwart von vanadinsaurem Kupfer oder Silber als Katalysator mehrere Stunden im Rührautoklaven bei 100—120° unter Druck mit Sauerstoff behandelt wird. Die Oxydationsdauer sinkt mit der Zunahme des Sauerstoffdruckes und des Gewichtes an angewandtem Katalysator in starkem Maße und verläuft nahezu quantitativ. Bei höherer Temperatur lassen sich auch andere Katalysatoren, wie Vanadiumpentoxyd oder Kupferazetat mit Erfolg verwenden.

Das bedeutendste und eleganteste Verfahren zur Oxydation von Anthrazen arbeitet in der Gasatmosphäre durch Einwirkung von gasförmigem Sauerstoff auf dampfförmiges Anthrazen in Gegenwart von Sauerstoffüberträgern und wurde ebenfalls von *A. Wohl*[2]) begründet. In geeigneten elektrisch oder durch überhitzten Dampf auf konstante Temperatur geheizten Apparaten befindet sich Anthrazen, durch das im gleichen Apparat auf gleiche Temperatur vorgewärmte Luft mit einem konstanten Sauerstoffgehalt streicht und sich mit Anthrazendampf sättigt. Dabei ist eine genaue Temperaturregulierung notwendig, denn letztere bestimmt das Mischungsverhältnis Sauerstoff : Anthrazen.[3]) Dieses einfache Verfahren gewährleistet bei einer verhältnismäßig einfachen Bedienungsweise stets durch Einstellen und Korrigieren der Badtemperatur ein konstantes Mischungsverhältnis. Das Dampf-Luft-Gemisch wird darauf durch vertikal stehende Röhren, die elektrisch oder durch Gase auf 300—500° geheizt werden und in denen sich auf Siebböden die Katalysatormassen befinden, durchgeleitet und darauf gekühlt, worauf sich das Anthrachinon in festem Zustande abscheidet und jeweilig entnommen werden kann. Der Dampfdruck des Anthrachinons ist bei Zimmertemperatur derart niedrig, daß besondere Kühlungen nicht notwendig sind. Als Katalysatoren dienen Vanadiumpentoxyd, Molybdänsäureanhydrid und Uran- oder Chromsäure, allein oder auf Bimsstein oder andere Träger niedergeschlagen. Es können jedoch auch[4]) Kupfer-, Silber-, Blei-, Tellur-,

[1]) D. R. P. 388 382.

[2]) D. R. PP. 347 610, 349 089; E. P. 156 244; *C. R. Downs*, A. P. 1 374 721; vgl. auch *The Selden Comp.*, Pittsburg; Schwz. PP. 88 190, 90 866; A. P. 1 417 367; F. P. 553 262; E. PP. 173 723, 173 724, 173 789.

[3]) Eine Aufstellung der Dampfdrucke des Anthrazens zwischen Schmelz- und Siedepunkt findet sich in Journ. Ind. Engin. Chem. **14**, 58 (1922). [4]) E. P. 156 245.

Platin-, Zer-, Nickel- oder Kobaltsalze dieser Säuren oder der Arsen- oder Zinnsäure Anwendung finden. Weitere Katalysatoren, meist Oxyde von Elementen der fünften oder sechsten Gruppe des periodischen Systems oder Metallsalze dieser Säuren sind der *Selden Comp.*, Pittsburg (s. oben) geschützt worden.

Zwecks besserer Temperaturverteilung und -regelung schlägt *C. R. Downs*[1]) vor, ähnlich dem Verfahren zur katalytischen Oxydation von Benzol zu Maleinsäure[2]) im Reaktionsraum Quecksilberdämpfe zirkulieren zu lassen, die einen Großteil des Wärmetransportes übernehmen sollen. Inwieweit dieses Verfahren praktische Anwendung gefunden hat, ist unbekannt geblieben.

Nach einem ähnlichen Verfahren arbeitet auch die *Barret Comp.*, New-Jersey[3]), nach dem das Gas-Dampf-Gemisch jedoch unter einem Druck von 1—2 Atmosphären und infolge damit verbundener weiterer Reaktionsbeschleunigung schnell quantitativ oxydiert wird, und das ebenfalls von *A. Wohl* gefundene diesem gleiche Verfahren von *H. D. Gibbs* und *C. Connover.*[4]) *C. S. Sensemann* und *O. A. Nelson*[5]), die dieses Verfahren einer näheren Prüfung unterzogen, erhielten unter Anwendung von Vanadiumpentoxyd bei einer Optimaltemperatur von 425° eine Maximalausbeute von 81,2%. Die Trennung des Reaktionsproduktes in Anthrachinon und unverändertes Anthrazen kann darauf nach einer Methode[6]) der gleichen Verfasser durchgeführt werden. Die von diesen Forschern angewandte Apparatur, die sich ebenfalls gut zur laboratoriumsmäßigen Durcharbeitung ähnlicher Verfahren mit hochsiedenden Körpern eignen würde, sei daher im folgenden näher beschrieben (Abb. 8).

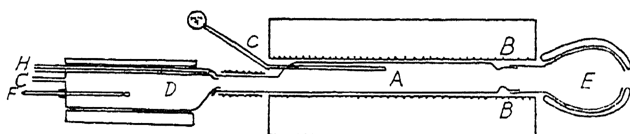


Abb 8.

Das Reaktionsrohr *A* mit einem inneren Durchmesser von 34 mm und einer Länge von 41 cm ist von einer elektrischen Heizspirale *B* umgeben. Die Temperaturkontrolle erfolgt durch ein in einem Rohr aus dünnem schwer schmelzbaren Glas befindliches Pyrometer *C*. An dem einen Ende des Reaktionsrohres befindet sich der Verdampfer *D*, am anderen der Kondensator *E*. Letzterer besteht aus einem 500 ccm *Kjeldal*-Kolben und kann für bestimmte Fälle ebenfalls elektrisch geheizt werden. Der 20 cm lange und 4 cm breite Verdampfer *D* enthält zur Temperaturmessung ein Thermometer *F* und ein Lufteintrittsrohr *G*. Durch genaue Einstellung der Temperatur bei konstantem gemessenen Luftstrom läßt

[1]) A. P. 1 374 721. [2]) A. P. 1 374 720. [3]) A. P. 1 355 098.
[4]) A. P. 1 417 367. [5]) Journ. Ind. Engin. Chem. **15**, 521 (1923).
[6]) Journ. Ind. Engin. Chem. **14**, 956 (1922).

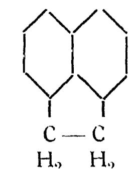
sich dann die Konzentration des in den Reaktionsraum eintretenden Gases genau berechnen, weitere zur Oxydation notwendige Luft wird durch Rohr *H* vorgewärmt und zugeführt. Das Verbindungsstück zwischen *D* und *A* ist ebenfalls, um Kondensationen, besonders zu Beginn, zu vermeiden, elektrisch heizbar.

Ein ähnliches Verfahren zur katalytischen Oxydation von Anthrazen mit Kohlensäure als Oxydationsmittel hat die *I. G. Farbenindustrie*[1]) ausgearbeitet. Nach diesem soll die Oxydation sehr rasch und fast quantitativ verlaufen, über seine technische Anwendung ist jedoch nichts bekannt geworden.

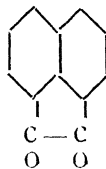
In den Vereinigten Staaten von Nordamerika sind diese Verfahren der Anthrazenoxydation jedoch bereits größtenteils wieder verlassen worden. Es wurde festgestellt, daß hochsiedende Teere, die das Anthrazenöl verloren haben, ein bedeutend spröderes und härteres Pech liefern, demnach für Straßenteerung, die besonders in Amerika eine immer weitere Verbreitung findet, nur schwer unterzubringen sind[2]). Mit aus diesem Grunde erfolgt daselbst die Anthrachinondarstellung jetzt fast ausschließlich synthetisch aus Benzol, Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid über die Benzoylbenzoesäure.

67. Oxydation von Azenaphthen.

Azenaphthen, im Schweröl und Anthrazenölvorlauf des Kokereiteers in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten, wird aus diesen Fraktionen in den Teerverarbeitungsfabriken als ein etwa 95prozentiges Produkt hergestellt und dient als Ausgangsmaterial für verschiedene Küpenfarbstoffe. In reinem Zustande besitzt Azenaphthen einen Schmelzpunkt von 95°, siedet bei 279° und wird durch Umkristallisieren aus Alkohol, in dem es in der Hitze leicht, in der Kälte dagegen nur sehr schwer löslich ist, rein erhalten. Zu den Farbstoffsynthesen dienen vornehmlich dessen Derivate Azenaphthenchinon, das primäre Oxydationsprodukt des Azenaphthens, und die durch weitere Oxydation erhaltene Naphthalsäure (Naphthalin-1,8-dikarbonsäure). Früher ausschließlich durch Oxydation von Azenaphthen mit Natriumbichromat in eisessigsaurer Lösung unter genau ein-



Azenaphthen



Azenaphthenchinon

[1]) D. R. P. 408 184.

[2]) Ztschr. f. angew. Chem. **36**, 788 (1923.)

zuhaltenden Bedingungen hergestellt, findet jetzt, vornehmlich in den Vereinigten Staaten, ihre Darstellung ausschließlich auf katalytischem Wege statt.

Nach den Verfahren der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*[1]) und der *Barret Co.*[2]) wird dampfförmiges Azenaphthen in Gemisch mit sauerstoffhaltigen Gasen (1 Teil Azenaphthendampf : 6,2 Teile Luft) bei 400° über auf Bimsstein aufgetragenes Vanadiumpentoxyd oder andere Oxyde der fünften oder sechsten Gruppe des periodischen Systems übergeleitet, wodurch als Reaktionsprodukte neben Spuren von Malein- und Phthalsäureanhydrid Azenaphthenchinon, Naphthalsäureanhydrid, Naphthaldehydsäure und Azenaphthylen ($C_{10}H_6 C_2H_2$) im Verhältnis 0,41 : 11,1 : 6,33 : 23,48 entstehen. Die rohe Trennung der Reaktionsprodukte erfolgt durch fraktionierte Kondensation, die weitere Aufarbeitung durch Extraktion der Säuren mit Natriumkarbonatlösung, des Chinons mit Natriumbisulfitlösung.

68. Die katalytische Oxydation von Phenanthren

durch Überleiten von dessen Dämpfen in Mischung mit mehr als der theoretisch notwendigen Menge Luft bei 400° über Vanadiumpentoxyd führt nach Angabe der *The Selden Co.*[3]) in guter Ausbeute zu Phenanthrenchinon, das als Ausgangsstoff verschiedener Farbstoffe Verwendung findet.

VI. Katalytische Hydratationen.

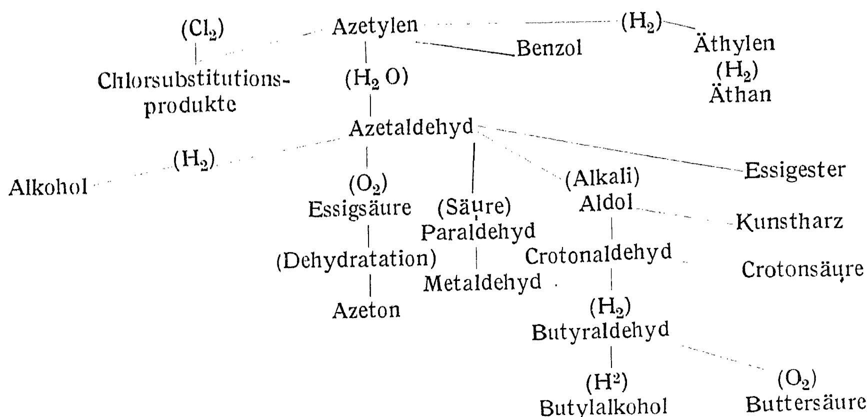
69. Azetaldehyd durch Wasseranlagerung an Azetylen.

Die Synthese des Azetaldehyds und damit gleichzeitig der Essigsäure durch katalytische Wasseranlagerung an Azetylen und nachfolgende Oxydation des Aldehyds zu Essigsäure hat sich seit etwa 15 Jahren zu einem äußerst bedeutsamen Industriezweig entwickelt und ist, besonders im Verein mit der Methanolsynthese aus Wassergas und der Darstellung von Azeton aus Essigsäure für die gesamte Holzverkohlungsindustrie zu einem nicht zu unterschätzenden wirtschaftlichen Gegner geworden. Eine Überflügelung der alten Industrie ist ihr aber nur teilweise gelungen, da Graukalk- und Karbidpreis sich annähernd die Waage halten und somit beide Verfahren nebeneinander bestehen können. Ob die zukünftige Entwicklung auf dieser Grundlage erhalten bleibt, muß jedoch bezweifelt werden, da alle Anstrengungen gemacht werden, die Synthese des Azetylens aus dem Methan, das im Kokereigas in größten Mengen sehr billig zur Verfügung steht, technisch so zu vervollkommnen, daß eine bessere Wirtschaftlichkeit erzielt wird.

[1]) D. R. PP. 428 088, 441 163. [2]) A. P. 1 439 500.
[3]) Schwz. PP. 88 190, 90 866.

Azetaldehyd selbst, früher durch Oxydation von Äthylalkohol mit Bichromatschwefelsäure gewonnen, dient jetzt als Ausgangsmaterial für verschiedene, heute ebenfalls fast nur noch katalytisch durchgeführte Synthesen, wie sie aus dem nachfolgenden Schema ersichtlich sind.

Das Azetylen bildet bei seiner Vereinigung mit Wasser unter der Wirkung meist stark saurer, insbesondere schwefelsaurer Quecksilbersalzlösungen mit letzteren intermediäre Additionsverbindungen, die durch die Säure jedoch sofort wieder unter Rückbildung des Salzes und Freiwerden von Azetaldehyd zerlegt werden.



Die Synthese selbst ist bereits im Jahre 1881 von *Kutscheroff*[1]) entdeckt und kurz darauf von *H. Erdmann* und *P. Köthner*[2]) und von *K. A. Hofmann*[3]) nachgearbeitet und verbessert worden. Letztere Autoren stellten fest, daß sich beim Durchleiten von Azetylen durch heiße Quecksilberoxyd enthaltende 45prozentige Schwefelsäure zu 4—5% der theoretischen Ausbeute Azetaldehyd bildet. Die Autoren verwiesen gleichzeitig auf die Möglichkeit der Überführung dieses Verfahrens in die Praxis. Diese bedurfte jedoch noch langjähriger wissenschaftlicher und technischer Durchbildung, da die Reinigung des Rohazetylens von Kontaktgiften, insbesondere Phosphorverbindungen, die Frage des Gefäßmaterials u. a. zunächst große Schwierigkeiten bereiteten.

Die grundlegenden Patente wurden etwa zu Beginn des Weltkrieges von den *Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning*, Höchst[4]), den *Farben-*

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **14**, 1540 (1881).
[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. **18**, 48 (1898).
[3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 874 (1899).
[4]) D. R. PP. 286 400, 292 818, 293 070, 299 466, 299 467.

fabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen[1]), der *Badischen Anilin- und Sodafabrik*, Ludwigshafen[2]), der *Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron*[3]), dem *Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.*, München[4]), dem *Elektrizitätswerk Lonza A.-G.*[5]), der *Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roeßler*[6]), der *Chemischen Fabrik Rhenania*[7]), *Plauson*[8]), *Verein für chemische Industrie*[9]), *A. Wohl*[10]), *Weinmann*[11]), *Dreyfuß*[12]), *Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag*, Stockholm[13]), *British Cellulose and Chemical Manufacturing Co., Ltd.*[14]), *Canadian Electroproducts Co., Ltd.*[15]), *Union Carbide Co.*, New York[16]), *Shawinigan Water and Power Co.*[17]), *Société Anonyme des Produits Chimiques*[18]), *Société Chimique des Usines du Rhône*[19]), *Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue*[20]) und anderen genommen.

Als Ausgangsmaterial dient stets technisches Azetylen, das zuvor sorgfältig von in ihm enthaltenen Kontaktgiften, wie Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Ammoniak, gereinigt werden muß (s. Kapitel 34). Das Gas wird darauf bei erhöhter Temperatur — damit der gebildete Azetaldehyd im Entstehungszustande abdestilliert — in quecksilberhaltige verdünnte Schwefelsäure eingeleitet und durch Einpressen oder Rühren der Kontaktsubstanz für gute Durchrührung gesorgt. Die Azetaldehyd und überschüssiges Azetylen enthaltenden Abgase werden daraufhin durch

---

1) D. R. PP. 257 442, 291 794, 293 011, 299 782, 305 182.

2) D. R. PP. 294 724, 296 282.

3) D. R. PP. 250 356, 253 707, 253 708, 267 260, 270 049, 305 997, 307 518, 347 190, 360 417, 360 418, 365 588, 408 181, 425 665.

4) D. R. PP. 274 032, 305 125, 305 550, 309 103, 309 104, 317 703, 383 528, 391 917.

5) D. R. PP. 310 994, 311 173, 370 028; Schwz. P.P 78 104, 91 556.

6) D. R. P. 334 357, Schwz. PP. 92 114, 92 887, 93 272, 93 273; F. PP. 518 086, 518 087, 518 574.

7) D. R. PP. 365 285, 369 515; F. P. 524 958; Schwz. PP. 92 120, 93 485, 98 557.

8) D. R. P. 350 493; F. PP. 532 913, 532 909, 532 908; Schwz. PP. 97 057, 98 557; E. P. 156 147; A. P. 1 471 058.

9) D. R. P. 301 274.

10) F. P. 526 875; Schwz. P. 92 403; E. P. 154 579.

11) D. R. P. 362 983; A. P. 1·247 270; Schwz. P. 91 865.

12) A. P. 1 361 974; E. PP. 105 064, 105 065, 108 459, 110 545, 130 035, 154 680, 156 916, 226 248, 262 832; F. PP. 497 656, 20 201, 20 202, 20 217, 487 411, 20 817, 20 818, 487 412, 20 819, 489 688, 20 824, 20 830, 20 831, 22 282.

13) D. R. P. 424 068; E. P. 155 775; A. P. 1 501 502; F. P. 530 753; Schwz. P. 106 776; N. P. 37 304.

14) E. PP. 151 086, 154 304.

15) E. P. 208 689.

16) A. P. 1 247 270.

17) A. PP. 1 384 842, 1 410 207; Schwz. PP. 86 380, 87 754, 87 755, 87 756, 89 237; N. PP. 32 676, 35 854; E. P. 208 689.

18) A. PP. 1 436 550, 1 428 665; Schwz. PP. 89 717, 96 137, 87 754; E. PP. 140 784, 165 085; F. PP. 497 479, 23 148.

19) D. R. P. 322 746.

20) D. R. PP. 362 749, 369 353.

Auswaschen oder Kondensation von ersterem befreit und das unveränderte Azetylen durch eine Pumpe wieder in die Reaktionsapparatur zurückgeführt (Abb. 9). Besonders wichtig ist es, durch die Temperaturerhöhung auf 50—90° und die Anwendung eines Überschusses an Azetylen den gebildeten Aldehyd, der andernfalls unter Polymerisation verharzen würde, so schnell wie möglich aus dem Reaktionsapparat zu entfernen. Das System Zirkulationspumpe—Reaktionsgefäß und Wasch- oder Kondensationsapparat bildet eine geschlossene Anlage; die Umwandlung des Azetylens in Aldehyd erfolgt bei mehrmaligem Durchleiten durch den Kontakt fast quantitativ, so daß Abgasverluste in nennenswertem Umfange nicht auftreten und nur das verbrauchte Ausgangsgas durch Frischgas zu ersetzen ist.

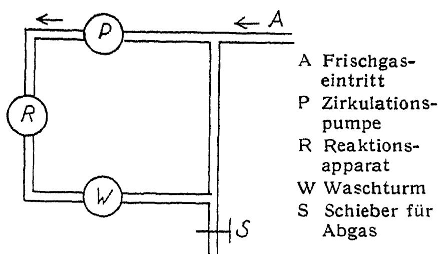


Abb. 9.

Schwierigkeiten bot zunächst die Wahl eines zweckmäßigen Gefäßmaterials für das Reaktionsgefäß, da dieses sowohl der amalgamierenden Wirkung des Quecksilbers als auch den korrodierenden Einflüssen der verdünnten heißen Schwefelsäure widerstehen muß, anderseits für gute Wärmeleitfähigkeit Sorge zu tragen ist. Die ersten Apparate wurden daher aus keramischen säurefesten Massen oder aus mit Hartgummi überzogenem Eisen angefertigt, auf Grund der Weiterentwicklung der Spezialstähle konnte man jedoch jetzt vornehmlich auf säurefestes hochwertiges Eisensilizid[1]) und andere siliziumhaltige Eisenlegierungen übergehen, da dieses Material neben seiner Unangreifbarkeit gegenüber Schwefelsäure und Quecksilber bessere Wärmeleitverhältnisse als die früher verwendeten keramischen Massen bietet. Die bei der Hydratisierung des Azetylens entstehende Wärmemenge von 33 Kalorien auf 1 Mol Azetaldehyd (770 Kalorien pro Kilogramm) wird teils durch indirekte Kühlung der Reaktionsflüssigkeit, teils durch Anwendung eines erheblichen kreisenden Azetylenüberschusses abgeführt; letzterer wird derart eingestellt, daß die Wärmemenge, die durch Wasserverdampfung der heißen Flüssigkeit in den Gasstrom mitgeführt wird, gleich der entstehenden Reaktionswärme abzüglich der Verluste durch Strahlung usw. ist.[2]) Die verdampfte Wassermenge wird fortlaufend durch Frischwasserzufuhr ergänzt.

Das von den Kontaktgiften sorgfältigst gereinigte Azetylen (siehe Kapitel 34) wird unter Druck bis zu 1 Atmosphäre durch bis an den Boden führende Gasverteilungsrohre eingedrückt und zweckmäßig zur weiteren

[1]) Schwz. P. 89 237; A. P. 1 361 974.
[2]) D. R. P. 383 528; E. PP. 260 305, 278 324; F. P. 623 665.

intensiven Aufwirbelung der schweren Quecksilberverbindungen kräftig gerührt. Die optimale Reaktionstemperatur beträgt etwa 65—80°, die Konzentration der Schwefelsäure 15—25%. Die stündliche Leistung eines Kessels beläuft sich bei einer Füllung mit 500 l 15prozentiger Schwefelsäure auf etwa 12 m³ Azetylen, wofür 0,8—1 kg Quecksilberoxyd als Kontakt verbraucht und daher zugegeben werden müssen, angewandt werden jedoch 25—30 m³ Azetylen; dieser Überschuß dient zur Abführung der frei werdenden Reaktionswärme und des gebildeten Aldehyds und wird nach Abkühlen und Auswaschen des Reaktionsgases in Waschtürmen in den Betrieb zurückgeführt.

Die als Katalysator wirkenden Merkurisalze werden durch eine die Hauptreaktion begleitende, jedoch nur in sehr geringem Umfange stattfindende Nebenreaktion, die bisher trotz eingehender Bearbeitung durch keine Abänderung des Verfahrens völlig unterdrückt werden konnte, zu schlammförmig anfallendem Quecksilbermetall reduziert, das zeitweilig abgelassen und zu Quecksilberoxyd regeneriert werden muß. Näheres hierüber s. unter Kapitel 30. Verlängert werden kann die Wirkung der Merkurisalze durch Zugabe von Ferrisalzen[1]), die unter Rückbildung von Ferrosalzen Merkurosalze im Entstehungszustand sofort oxydieren, ohne auf den gebildeten Aldehyd schädlich einzuwirken. Die Ferrosalzlösung kann darauf leicht durch Zugabe von Salpetersäure oxydiert werden, so daß die schwierigere Regenerierung des Quecksilberschlammes durch eine solche der Ferrolösung ersetzt wird. Nach einem Verfahren der *Société Chimique des Usines du Rhône*[2]) kann die Wiederbrauchbarmachung der Eisensalze dadurch kontinuierlich gestaltet werden, indem dem Azetylen Sauerstoff zu 2—5% zugefügt wird, der jeweilig die Ferrosalze wieder aufoxydiert. Die Anwendung von Schwefelsäure, die bei nicht sofortiger Entfernung des gebildeten Aldehyds dessen Polymerisation bewirkt, kann nach *G. Weinmann*[3]) vermieden werden, wenn neben dem Merkurisalz das Neutralsalz einer starken anorganischen oder organischen Säure und einer schwachen Base verwendet wird, insbesondere sollen sich hierfür folgende Salzgruppierungen eignen:



$HgCl_2 + FeCl_3$ $\qquad$ $HgSO_4 + Al_2(SO_4)_3$

$HgCl_2 + MgCl_2(ZnCl_2)$ $\qquad$ $HgSO_4 +$ Chinolinsulfat.

Bei einer Aldehydausbeute von 93—98% wird eine längere Wirkung des Kontaktes erzielt, demgegenüber sinkt die wirtschaftlich mögliche Durchsatzgeschwindigkeit des Aggregates, so daß bisher das Verfahren keine weitere Bedeutung erlangt hat.

[1]) *Konsortium für elektrochemische Industrie*, D. R. PP. 309 103, 309 104.
[2]) Schwz. P. 98 557; A. P. 1 532 190.
[3]) D. R. P. 362 983; Schwz. P. 91 865.

Nach einem Vorschlag des *Konsortiums für elektrochemische Industrie* und anderer, die Schwefelsäure durch Eisessig zu ersetzen, wodurch bei 80° sich als primäres Anlagerungsprodukt Äthylidendiazetat bildet, das im weiteren Verlauf durch Zugabe von Wasser in Azetaldehyd und Eisessig zersetzt wird, hat bisher keine erhebliche technische Bedeutung erlangt, obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit der Äthylidendiazetatbildung und die Zersetzungsgeschwindigkeit dieses Zwischenproduktes größer als die des allgemein üblichen Verfahrens ist.

Erhöhen lassen sich jedoch die Leistungsfähigkeiten derartiger Aldehydgewinnungsanlagen, indem mehrere Absorptionsapparate, die mit Quecksilberoxyd und 25prozentiger Schwefelsäure oder 30—40prozentiger Phosphorsäure oder verdünnten Sulfosäuren gefüllt sind, hintereinandergeschaltet werden und die Richtung des Gaseintrittes von Zeit zu Zeit gewechselt wird, so daß abwechselnd in den ersten bzw. letzten Apparat die Hauptmenge des zu verarbeitenden Azetylens eingeführt wird. Hierbei findet stetig eine lebhafte Bildung von Azetaldehyd statt.

Die Reaktionsgase werden nach indirekter Kühlung mit Luft in mit Wasser beschickten Waschtürmen vom Aldehyd befreit und die Waschlaugen einer fraktionierten Destillation unterworfen, wodurch reiner Aldehyd (Siedepunkt 20°) gewonnen wird.

Fabrikmäßige Anlagen dieses Verfahrens werden von der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, der *Gesellschaft für elektrochemische Industrie vorm. Dr. A. Wacker*, dem *Elektrizitätswerk Lonza A.-G.*, der *Canadian Electro Products Co.*, der *Shawinigan Falls Co.* u. a. betrieben.

Azetaldehyd bildet jedoch nur ein Zwischenprodukt, da seine Weiterverarbeitung insbesondere zur Darstellung von Essigsäure und Azeton führt. Infolge seines niedrigen Siedepunktes wird es für den Transport in den polymeren Paraldehyd (Schmelzpunkt 10,5°; Siedepunkt 124°) übergeführt. Hierzu läßt man den Aldehyd unter guter Kühlung in Paraldehyd, der mit geringen Mengen Schwefelsäure versetzt ist, einfließen, wobei durch den Säurezusatz die Polymerisation stark beschleunigt wird, darauf gibt man zwecks Neutralisation und Bindung der freien Schwefelsäure eine berechnete Menge Natriumazetat zu und rührt kräftig durch. Bei einer Destillation des Paraldehyds kann man darauf den freien Azetaldehyd wiedergewinnen.

Beachtenswert sind auch die von der *Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt*[1]), *Chemischen Fabrik Rhenania*[2]) und *E. F. Scheller*[3]) durchgeführten Arbeiten, Azetaldehyd aus Azetylen und Wasserdampf über Katalysatoren

[1]) D. R. P. 334 357; F. PP. 518 086, 518 087, 518 574; Schwz. PP. 92 114, 92 887, 93 272, 93 273; Ö. P. 88 550.

[2]) D. R. PP. 365 285, 379 596, 369 515; F. P. 524 958.

[3]) A. PP. 1 244 901, 1 244 902.

in der Gasphase bei höherer Temperatur zu synthetisieren. Als Katalysatoren eignen sich insbesondere Hydratwasser enthaltende Oxyde, wie hydratisierte Eisenoxyde (Raseneisenerz), ferner hydratisierte Hydroxyde des Aluminiums, Magnesiums oder hydratisierte Silikate, deren völlige Entwässerung streng zu vermeiden ist. Die am besten geeigneten Kontakte sind Raseneisenerz und Zinkvanadinat[1]), die Optimaltemperaturen der Synthese liegen bei 400—420°. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Synthese ist nur gering, die Ausbeute kann auch durch Zugabe eines großen Überschusses an Wasserdampf nur auf etwa 65% gesteigert werden. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist die Bildung von hochmolekularen Kondensationsprodukten, die durch Sauerstoffzugabe zum Gas wohl mengenmäßig verringert, aber nicht vermieden werden kann. Die Reaktionsabgase werden zunächst auf etwa 70—80° abgekühlt, wodurch ein Teil des Wassers und ein gelbgrünes bis braunes Öl, das leichter als Wasser ist, abgeschieden wird. Letzteres besteht aus höheren Ketonen, Aldehyden, Essigsäure und deren Homologen, Furan, Kohlenwasserstoffen, phenolartigen Stoffen und harzartigen Nebenprodukten.

Ähnliche Vorschläge, Azetaldehyd aus Azetylen und Wasserdampf in der Gasphase bei erhöhter, 400° jedoch nicht übersteigender Temperatur zu synthetisieren, stammen von *H. L. Bender.*[2]) Als Katalysatoren schlägt dieser Autor die Verwendung von aus Nußschalen hergestellter aktivierter Kohle vor, die mit maximal 1% Quecksilberoxyd oder anderen Quecksilberverbindungen oder Salzen oder Oxyden von Zink, Kupfer, Molybdän, Eisen, Nickel, Zinn, Aluminium oder Blei imprägniert ist. Er erhielt mit einem aus Holzkohle und Quecksilberoxyd hergestellten Katalysator bei 190° 30%, bei 103° 90% Ausbeute an Azetaldehyd, während aktivierte Holzkohle allein bei einer Optimaltemperatur von 350° nur 25% Ausbeute ergab. Die Wirkungsweise anderer Kontaktgemische ist aus nachstehender Aufstellung ersichtlich, über die Höhe der Strömungsgeschwindigkeit ist in der Originalveröffentlichung jedoch nichts gesagt.

Holzkohle m. CuO	220°	5%	Ausbeute
	250°	15%	,,
	280°	30%	,,
	305°	90%	,,
Holzkohle m. ZnO	200°	10%	,,
	310°	85%	,,

Holzkohle mit			
$HgSO_4$	130°	10%	Ausbeute
	250°	36%	,,
Holzkohle m. MoO_3	220°	2%	,,
	340°	70%	,,
Silikagel m. HgO	140°	8%	,,
	225°	20%	,,

Nach Verlust ihrer Aktivität können die Katalysatoren durch Erhitzen mit Luft regeneriert werden, wodurch ausgeschiedener Kohlenstoff verbrannt wird und die niedrigeren Oxyde wieder zu höheren oxydiert werden.

[1]) *A. Wohl*, Chem.-Ztg. **46**, 863 (1922).

[2]) A. P. 1 355 299.

Aus den oben erwähnten Nachteilen der nur geringen Durchsatzgeschwindigkeit hat diese Verfahrensart bislang keinen Eingang in die Praxis gefunden, obwohl die Technik nach wie vor bestrebt ist, von der Anwendung des Quecksilbers loszukommen, um die hohen Kosten der Regeneration der Quecksilberkatalysatoren zu sparen und das Verfahren wirtschaftlicher zu gestalten.

Die weitere Verarbeitung des Azetaldehyds ist unter den einzelnen Kapiteln ersichtlich.

70. Hydratisierung von Azetylen zu Azeton.

Ein aussichtsreiches Verfahren zur Darstellung von Azeton aus Azetylen bildet die katalytische Wasseranlagerung an letzteres, das gegenüber allgemein üblichen der Gewinnung des Azetons aus Eisessig unter Abspaltung von CO_2 und Wasser den Vorteil besitzt, daß die bisher notwendigen Zwischenstufen des Aldehyds und dessen Oxydation zu Essigsäure vermieden werden.

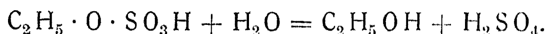
Die grundlegenden Arbeiten zur Entwicklung dieses Verfahrens stammen von der *Gold- und Silberscheideanstalt*[1]); darnach wird Azetylen mit einem hohen Überschuß von Wasserdampf (1 : 40 Volumenteile) gemischt bei Optimaltemperaturen von etwa 450° über Eisenoxyd oder andere Katalysatoren geleitet, wodurch etwa 40% des angewandten Azetylens in Azeton übergeführt, während weitere 5—10% in andere Aldehyde und Ketone umgewandelt werden. Die azetonhaltigen Abgase werden fraktioniert gekühlt, wodurch zunächst die Hauptmenge des Wassers und darauf ein Azeton-Wasser-Gemisch ausgeschieden wird; das nicht umgesetzte Azetylen wird in den Betrieb zurückgeführt. Die *Scheideanstalt* verwendet als Katalysator grobstückiges Eisenoxyd, die *Chemische Fabrik Rhenania*[2]) teilweise reduziertes Raseneisenerz, das *Elektrizitätswerk Lonza*[3]) hat ferner die katalytische Wirksamkeit von Thoriumoxyd und Doppelsalzen des Thoriums mit Alkali- und Erdalkalisalzen aufgefunden.

Nach letzterem Verfahren wird fast ausschließlich Azeton neben geringen Mengen empyreumatischen Stoffen und Spuren von Azetaldehyd und Formaldehyd gebildet. Leitet man z. B. einen Teil Azetylen und 2—5 Teile Wasserdampf bei 350—450° über einen Katalysator, der aus dem Doppelsalz $K_6Th(CO_3)_5$ besteht, so erhält man mit 40% Ausbeute Azeton, berechnet auf angewandtes Azetylen neben Azetaldehyd, Formaldehyd, Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd und Methan. Die aufgebrauchten Kontaktmassen lassen sich durch Oxydation mit Luftsauerstoff ohne oder in Gegenwart von Wasserdanpf regenerieren.

[1]) Schwz. P. 942 25; Ö. PP. 88 631, 88 632.
[2]) D. R. P. 379 596; F. P. 524 958.
[3]) E. P. 192 392; F. P. 561 377; Schwz. P. 102 276.

71. Wasseranlagerung an Äthylen unter Bildung von Äthylalkohol.

Die Anlagerung von Wasser an Äthylen unter Bildung von Äthylalkohol ist ein wichtiges Problem, da Äthylen im Steinkohlengas und Leuchtgas, in ersterem zu 2—3%, in letzterem bis zu 5%, demnach in größten Mengen zur Verfügung steht. Ähnlich der Nutzbarmachung des in den gleichen Gasen enthaltenen Schwefelwasserstoffs und Zyans liegt hier ein Rohstoff vor, der bei nutzbringender Verwendung, d. h. Aufarbeitung zu Alkohol, vom volkswirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet, große Werte darstellt, die bei der Verbrennung des Gases jedoch verlorengehen. Die chemische Reaktion der Bildung des Äthylalkohols verläuft nach den Gleichungen: $C_2H_4 + HOSO_3H = C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H$, indem zunächst Äthylschwefelsäure gebildet wird, die beim Erhitzen mit Wasser zu Schwefelsäure und Äthylalkohol gespalten wird:



$$C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H + H_2O = C_2H_5OH + H_2SO_4.$$

Diese Reaktion wurde bereits vor etwa 100 Jahren von *Hennel*, einem Mitarbeiter *Faradays*, entdeckt und darauf von *Berthelot*[1]) weiter untersucht und ausgebildet. Weitere eingehende Untersuchungen von *P. Fritsche*[2]) in wissenschaftlichem und halbtechnischem Verfahren zeigten, daß von 100 kg heißer konzentrierter Schwefelsäure etwa 14 kg Äthylen absorbiert werden können, die 20 kg 90prozentigem Alkohol entsprechen. Da keine wirtschaftlichen Erfolge zu erzielen waren, brach *Fritsche* die Arbeiten wieder ab. Der Nachteil dieses Verfahrens war darin begründet, daß die Absorption des Äthylens durch Schwefelsäure aus völlig trocknem Gas in der Wärme stattfinden muß und dann annähernd quantitativ nur sehr langsam erfolgt, sowie daß auf 1 hl Alkohol etwa 450 kg Säure verbraucht werden, die in verdünntem Zustande wieder anfällt und daher nur noch schwer verwertbar ist. Weitere Untersuchungen von *Tidmann*[3]), *de Loisy*[4]), *Thau* und *Bertelsmann*[5]) zeitigten ebenfalls keine positiven Ergebnisse. Die wichtigsten Gründe hierfür sind folgende. Die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Äthylen setzt die Anwendung von völlig trocknem Gas voraus, so daß hierfür bereits erhebliche Kosten entstehen, da anderenfalls die Säure schnell so weit verdünnt wird, daß sie ihre Reaktionsfähigkeit verliert. In den technischen Gasen sind neben Äthylen weitere schwere Kohlenwasserstoffe, Azetylen, Butadien, Benzol, Naphthalin, Propylen u. a. enthalten, die unter teilweiser Verharzung ebenfalls in Schwefelsäure löslich sind, sie daher verschmutzen und zum Teil ver-

[1]) Compt. rend. de l'acad. des sciences **40**, 102 (1855).
[2]) Chem. Ind. **20**, 266 (1897); **21**, 27 (1898); **35**, 1769 (1912); D. R. PP. 88 051, 89 598. [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **40**, T 86 (1921).
[4]) Compt. rend. de l'acad. des sciences **170**, 50 (1918).
[5]) Glückauf **59**, 189 (1921).

brauchen. Die Absorption verläuft in befriedigender Ausbeute erst bei höherer Temperatur, es sind daher sehr große Gasmengen stetig vorzuwärmen, und deren Abwärme kann infolge der geringen Temperaturspanne trotz Verwendung von Wärmeaustauschern nur in unbefriedigendem Maße wiedergewonnen werden. Zur Reaktion sind, da das Gas längere Zeit mit der Säure in Berührung bleiben muß, auch bei Verwendung geeigneter großoberflächiger Füllmaterialien große Waschanlagen erforderlich, wenn nicht ein verhältnismäßig hoher Prozentsatz des Äthylens mit den Abgasen entweichen soll.

Erst durch die Anwendung katalytischer Methoden gelang es, einen sehr wesentlichen Faktor des Verfahrens, die langsame Reaktionsgeschwindigkeit, auszugleichen. Die ersten Arbeiten hierüber stammen von *Lebeau* und *Damiens*[1]), die im Verein mit weiteren Mitarbeitern bei der gasanalytischen Bestimmung des Äthylens zur Beschleunigung der Adsorption Zusätze von Molybdän-, Wolfram-, Vanadin- und Uransäure in Gegenwart von Quecksilber vorschlugen. Auf den von diesen Autoren geschaffenen Grundlagen fußend, wurde 1920 von *de Loisy*[2]) dem Gaswerk Paris eine Versuchsanlage zur Darstellung von Äthylalkohol angeschlossen. Als weitere wirksame Katalysatoren wurden die Sulfate von Eisen, Kupfer, Kobalt, Nickel, Zer, Mangan, Chrom, Wismut, Zinn und Gold festgestellt.[3]) Die Trocknung des Gases und die damit verbundene Befreiung von den weiteren schweren Kohlenwasserstoffen erfolgte ebenfalls mittels Schwefelsäure; die zurückgewonnene verdünnte Abfallsäure wurde teilweise konzentriert, zum anderen Teil der Ammonsulfatgewinnung zugeführt, so daß die Herstellungskosten sich demnach auf die Kosten der Unterhaltung und den Kontaktverbrauch beschränkten; die Adsorption verläuft bereits bei 50—60° schneller als bei 100—120° ohne Anwendung von Kontaktsubstanzen. Wesentlich ist es jedoch, die Gase zuvor sorgfältig von Schwefelwasserstoff[4]) zu reinigen, da andernfalls Äthylenbisulfid entsteht, das ein starkes Kontaktgift bildet.

Von *W. Gluud* und *G. Schneider*[5]) stammen weitere eingehende Versuche über die Verwendbarkeit der verschiedensten Zusätze auf die Beförderung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Äthylen und Schwefelsäure, die dazu führten, daß im Silbersulfat ein Katalysator ausfindig gemacht wurde, der die Reaktion so beschleunigt, daß mit seiner Hilfe eine mehrfache Wirkung dessen erzielt wird, was mit Schwefelsäure ohne Kontaktzusatz erst bei erhöhter Temperatur erreicht wird. Die folgende Über-

[1]) Compt. rend. de l'acad. des sciences **156**, 557 (1913).
[2]) Compt. rend. de l'acad. des sciences **170**, 50 (1920).
[3]) D. R. P. 414 913; E. PP. 152 494, 152 495; F. PP. 519 568, 547 886, 556 175; A. P. 1 574 796. [4]) Chem. Age **4**, 331 (1921).
[5]) Ber. Ges. f. Kohlentechnik Bd. I, 210 (1923).

sicht über den Einfluß der verschiedensten Zusätze auf die Geschwindigkeit der Adsorption von Äthylen durch Schwefelsäure läßt die Wirkung verschiedener Kontaktsubstanzen gut erkennen.

Nr.	Absorptions-mittel konz H_2SO_4	Zusatz	Ungefähre Gesamtaufnahme an C_2H_4 in ccm: in der ersten Std. bei 20°		dann 1 Stunde erwärmt auf 70°		stehengelassen bis zum deutlichen Nachlassen (ca. 1—14 Tage) bei 20°	
			beobachtet	ber. auf 1 Mol H_2SO_4	beobachtet	ber. auf 1 Mol H_2SO_4	beobachtet	ber. auf 1 Mol H_2SO_4
1	135 g	ohne	50	36	200	145	1 100	800
2	172 g	5 g $CuSO_4$ wasserfrei	100	57	700	400	4 500	2557
3	83 g	11 g Hg met.	100	118	200	235	1 000	1180
4	144 g	2 g $Fe(NH_4)_2SO_4 \cdot 12H_2O$	wenig, aber andauernd		250	170	6 000	4082
5	112 g	1 g $NiSO_4$ wasserfrei	wenig	wenig	100	88	1 000	877
6	49 g	0,25 g V_2O_5	50	100	100	200	700	1400
7	261 g	1 g Ag_2SO_4	1500	555	—	—	18 500	6800
8	158 g	0,5 g Ag_2SO_4	1500	625	400	250	3 000	—

Anmerkung zu:

Nr. 1. Günstigste Temperatur zwischen 70 und 80° C.
„ 2. Günstigste Temperatur etwa 70° C.
„ 3. Günstigste Temperatur 65—70° C. Schwefelsäure färbt sich bräunlichgelb.
„ 4. Noch kein Nachlassen bemerkbar, in etwa 3 Wochen 6000 ccm. Wärme wirkt ungünstig. Säure verfärbt sich allmählich bräunlichgelb.
„ 5. Zusatz von 3,5 g Hg metall. wirkt wenig fördernd.
„ 6. V_2O_5 kalt teilweise löslich mit braungelber Farbe, warm löslich mit grünem Stich, nach einigen Tagen grüne Lösung.
„ 7. Ohne Nachlassen in etwa 24 Stunden etwa 18 500 ccm. Bei gewöhnlicher Temperatur unter dauerndem Schütteln.
„ 8. In beiden Fällen leichte SO_2-Entwicklung.

Weitere Versuche von *W. Gluud, K. Keller* und *G. Schneider*[1]) über den Säureverbrauch zur Vorreinigung des Gases ergaben folgendes. Das vom Benzol befreite und durch Waschen mit Kalilauge und verschiedenen organischen Waschflüssigkeiten vorgereinigte Gas bedarf auf 1 cbm Gas zur Entfernung der gasförmigen Begleiter des Äthylens (0,8 Volumenprozente) etwa 125 g konzentrierter Schwefelsäure, wofür man dann die 1,2 Volumenprozente entsprechende Menge Alkohol (24,6 g) aus dem gereinigten Äthylen erhält. Zur Herstellung von 1 kg Alkohol sind demnach allein 5 kg konzentrierte Schwefelsäure als Vorwaschsäure notwendig. Dieser erhebliche Verbrauch an Schwefelsäure schließt naturgemäß jede technische Einführung dieses Verfahrens ohne weiteres aus infolge der hohen Regenerationskosten. Im Sättigerbetrieb zur Ammonsulfatdarstellung können derartig große Mengen an Schwefelsäure auch nicht untergebracht werden. Die weitere Entwicklung des Verfahrens mußte daher andere

[1]) Ber. Ges. f. Kohlentechnik Bd. I, 224 (1923).

Grundlagen für die Konzentrierung des Äthylens schaffen oder den Verbrauch an Schwefelsäure auf ein wirtschaftlich erträgliches Maß herabsetzer. Diese Forderung läßt sich durch Abscheidung des Äthylens mittels Tiefkühlung verwirklichen. Das technische Rohgas wird zunächst nach Entfernen des Zyans, Schwefelwasserstoffs, Ammoniaks und Benzols komprimiert, die Kohlensäure mit Druckwasser oder sonstigen Verfahren entfernt und das darauf nach dem *Linde*- oder anderen Verfahren tiefgekühlt, wodurch ein Teilgasstrom, der zu 20% aus Äthylen besteht, abgezweigt werden kann. Durch fraktionierte Tiefkühlung kann ein Gas mit etwa 70 Volumprozenten Äthylen, 20% Methan und 10% anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Aus insgesamt 120 000 cbm pro Tag verarbeitetem Rohgas erhält man auf diesem Wege 1370 cbm, die aus 960 cbm Äthylen, 273 cbm Methan und 137 cbm schweren Kohlenwasserstoffen bestehen. Die Begleiter des Äthylens werden zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt und dann das äthylenreiche Gas der Hauptwäsche zugeführt. Die in der Vorwäsche verbrauchte Säure, die braune, harzartige Massen enthält, wird mit Wasser verdünnt, die Harze dadurch ausgeflockt, die verdünnte Säure mechanisch von letzteren gereinigt und der Ammonsulfaterzeugung zugeführt oder wieder hochkonzentriert. Infolge des SO_2-Gehaltes dieser Säure muß das Gas vor der Hauptwäsche noch mit Kalk gereinigt werden. Die von der Hauptwäsche kommende Säure, die zu 80% in Äthylschwefelsäure umgewandelt worden ist, wird zunächst vom Silbersulfat durch direkte Elektrolyse der Äthylschwefelsäure befreit, dann zwecks Zersetzung der Äthylschwefelsäure und des etwa vorhandenen Diäthylsulfates stark mit Wasser verdünnt und daraus ein etwa 40prozentiger Alkohol destilliert, der durch Rektifikation auf 90% konzentriert wird. Die Absorption erfolgt zweckmäßig in Absorptionstürmen aus säurefestem Steingut oder emailliertem Eisenblech, beschickt mit inertem Füllmaterial, wie *Raschig*-Ringen oder Quarzstücken. Die Anlagekosten eines derartigen Betriebes für etwa 120 000 cbm tägliche Rohgasaufbereitung betragen nach sorgfältigen Berechnungen von *W. Gluud* und *G. Schneider*[1]) 150 000 M., die gesamten Unkosten einschließlich aller Abgaben belaufen sich pro Kilogramm 90prozentigen Alkohols auf rund 19 Pf.

Unabhängig hiervon hat die *I. G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen*[2]), die günstige Wirkung der Silbersalze, insbesondere des Silbersulfates, auf die Adsorption von Äthylen durch Schwefelsäure aufgefunden, wobei zweckmäßig der Säure Olivenöl, Rizinusöl, Rapsöl, Türkischrotöl, Tetrahydronaphthalin oder andere schaumbefördernde Mittel zugefügt werden, um die Schnelligkeit der Adsorption wesentlich zu steigern. Der optimale Zu-

[1]) Ber. Ges. f. Kohlentechnik Bd. II, 5 (1926). [2]) E. P. 185 757.

satz an Silbersulfat wurde ebenfalls zu 1 %, dazu 0,1 % Oliven- oder Türkischrotöl, festgestellt. Als optimale Reaktionstemperatur wurde 40—50° C gefunden. Als Zwischenprodukt entsteht zwischen dem Äthylen und Silbersulfat eine Additionsverbindung, so daß die Schwefelsäure auch durch andere Säuren, wie Phosphorsäure, ersetzt werden kann.[1]) Desgleichen ist es nicht notwendig, die Äthylschwefelsäure mit Wasser zu zersetzen und den Alkohol abzudestillieren, sondern aus der Äthylschwefelsäure lassen sich durch Zusatz von Alkohol Äther oder von Säure Ester, wie Essigsäureäthylester, darstellen.

Soviel bekannt geworden ist, werden in Deutschland bisher diese Verfahren technisch noch nicht verwertet, obwohl ihre Wirtschaftlichkeit, insbesondere bei Verbindung dieser Anlagen mit weiteren katalytischen Verfahren, möglich sein dürfte. Wahrscheinlich wird diese Alkoholsynthese bei der allmählich zur Einführung gelangenden Aufarbeitung der Koksofengase in ihre Einzelbestandteile und Zuführung derselben zur Synthese des Ammoniaks, Benzols, Azetylens und synthetischen Benzins noch weitere Ausbildung erfahren und möglicherweise dann in die Praxis eingeführt werden. Insgesamt könnten aus dem Koksofengas der deutschen Kokereien etwa 200 000—250 000 t Alkohol jährlich hergestellt werden, die zwei Drittel des gesamten deutschen Alkoholbedarfes darstellen. Die volkswirtschaftliche Bedeutung dieses Verfahrens liegt darin begründet, daß damit ein Rohstoff, der zurzeit noch restlos verbrannt wird, chemisch ausgewertet wird und daß gleichzeitig Kartoffeln und Getreide für die Ernährung frei werden.

In Frankreich wird dieses Verfahren in Verbindung mit einer Tiefkühlung und fraktionierten Zerlegung der Koksofengase in seine wertvollen Einzelbestandteile nach dem *Claude*-Verfahren von der *Compagnie des mines de Béthune*[2]) bereits durchgeführt. Das Rohgas der Kokerei wird zunächst auf dem üblichen Wege von Zyan, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Benzolkohlenwasserstoffen u. a. gereinigt und darauf einer fraktionierten Verflüssigung unterworfen. In der ersten Stufe, bei —70°, wird das restliche Benzol, andere schwere Kohlenwasserstoffe, organische Schwefelverbindungen usw. herausgenommen, wodurch die Gesamtausbeute an Benzolen auf 7,5 kg/t Kohle, gegenüber 6 kg bei Verwendung der üblichen Waschverfahren, steigt; sodann wird bei —140° unter erhöhtem Druck das Äthylen und ein Teil des Methans abgeschieden. Dadurch wird ein Feingas erhalten, das Äthylen zu 20—30 % enthält und in die Absorptionsapparate eingeleitet wird. Diese bestehen aus Kesseln mit kräftigem Rührwerk und werden indirekt auf 40—50° angewärmt. Das Gas wird in eine Mischung von Schwefelsäure und bereits gebildete Äthylschwefelsäure eingedrückt und hintereinander durch mehrere Apparate geschickt, die Speisung der

[1]) D. R. P. 397 685; F. P. 555 769. [2]) Chim. et Ind. **13**, 718 (1925).

Kessel dagegen erfolgt in Parallelschaltung.[1]) Kräftiges Rühren ersetzt die Verwendung von Rieseltürmen, wodurch die Apparate kleiner und einfacher gestaltet werden können. Als Katalysatoren werden insbesondere die von *Damiens* und *de Loisy* aufgefundenen (s. oben) verwendet, vorzugsweise Eisen- und Kupfersulfat, die in konzentrierter Schwefelsäure nur sehr schwer löslich sind. Die zur Absorption von 1 cbm Äthylen notwendige Menge Schwefelsäure beträgt 6 kg und entspricht einer Produktion von 2 kg Alkohol. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist besonders dadurch begründet, daß der gleichzeitig im Koksofengas enthaltene Wasserstoff mit Stickstoff zur Herstellung von synthetischem Ammoniak dient; daher wird die Äthylschwefelsäure auch nicht zwecks Zusetzung mit Wasser verdünnt, sondern im Kolonnenapparat mit Ammoniak zersetzt.[2]) In diesen läßt man der herabrieselnden Äthylschwefelsäure Ammoniak und Wasserdampf entgegenströmen, wodurch 30—60prozentiger Alkoholdampf entweicht, während im unteren Teil heiße Ammonsulfatlösung abfließt. Die Rektifikation des Alkohols erfolgt wie üblich in Kolonnenapparaten. Die Ausbeute an Alkohol soll pro Tonne Kohle etwa 10 kg betragen, die tägliche Produktion beläuft sich auf 4 t Alkohol.

Interesse beansprucht auch das Verfahren von *W. Karo*[3]), nach dem Äthylalkohol bei höherer Temperatur über Katalysatoren aus Äthylen und Wasser synthetisiert wird. Äthylen (2 Volumen) oder auch Azetylen wird mit überschüssigem Knallgas (3 Volumen) und einem Volumen Stickstoff bei etwa 100° über einen Nickel-Palladium-Katalysator geleitet, wobei mit einer Ausbeute von 12% (berechnet auf Äthylen) bzw. von 8—10% (berechnet auf Azetylen) Äthylalkohol entsteht, der durch Absorption oder Kondensation gewonnen werden kann. Aus Azetylen kann nach dem gleichen Autor[4]) auch Äthylalkohol nach folgender Arbeitsweise erhalten werden. Man leitet Azetylen mit Schwefeldioxyd und Knallgas gemischt bei erhöhter Temperatur (80—90°) in Lösungen von Sulfaten, insbesondere von Titansulfat, wobei nach den Gleichungen $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$ und $2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$ die Hydrierung des Azetylens mit der Oxydation von schwefliger Säure zu Schwefelsäure verbunden ist und erhält in den Abgasen neben nicht verbrauchtem Azetylen und Schwefeldioxyd, die wieder zurückgeführt werden können, Alkohol. Das Verfahren kann auch dahin gehend abgeändert werden, daß das Gasgemisch bei 150° über ein Gemisch von feinverteiltem Platin und Chromsulfat geleitet wird. Über die Ausbeuten und Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens, die sehr zu bezweifeln ist, sind keine näheren Angaben bisher bekannt geworden; das Verfahren ist daher nur kurz infolge der Eleganz der Methode erwähnt

[1]) E. P. 273 263. [2]) F. P. 589 764. [3]) D. R. PP. 356 175, 356 176.
[4]) D. R. P. 384 225.

worden, da sie bisher die einzig bekannte Möglichkeit der direkten Synthese des Äthylalkohols aus den Komponenten Äthylen und Wasser darstellt.

Nach einem Verfahren der *Röchlingschen Stahl- und Eisenwerke A.-G.*[1]) erhält man Äthylalkohol aus Äthylen in der flüssigen Phase, wenn in einen Autoklaven, der zunächst mit 4,3prozentiger Salzsäure beschickt wird, Äthylen mit 70 Atmosphären aufgepreßt und dieses Gemisch darauf auf 220° erhitzt wird, wodurch der Druck des Autoklaveninhaltes auf etwa 200 Atmosphären ansteigt und das Äthylen zum größten Teil flüssig bleibt. Die Ausbeute an Äthylalkohol beträgt nach dieser Verfahrensweise 63% (berechnet auf angewandtes Äthylen). Eine Einbürgerung dieses Verfahrens ist wohl kaum zu erwarten, da das Äthylen bei der Tiefkühlung der Koksofengase nicht rein, sondern mit Methan verdünnt anfällt und eine Aufarbeitung nach dem Verfahren der *I. G. Farbenindustrie A.-G.* und der *Gesellschaft für Kohlentechnik* durch Auswaschen mit Silbersulfat-Schwefelsäure rentabler erscheint.

Weitere Darstellungsmethoden von Äthylalkohol, wie durch Reduktion von Azetaldehyd, sind unter den betreffenden Kapiteln zu finden.

Zur katalytischen Darstellung von Aluminiumäthylat läßt die *Chem. Fabrik auf Aktien* (vorm. *E. Schering*)[2]) Aluminium in Gegenwart eines Katalysators, wie Jod, Quecksilberchlorid oder Zinnchlorür, derart auf absoluten Alkohol einwirken, daß es sich diesem gegenüber stets im Überschuß befindet. Aluminiumspäne oder -grieß werden in geschmolzenem Aluminiumäthylat digeriert; zu dieser Aufschlämmung läßt man darauf langsam absoluten Äthylalkohol, in dem eine geringe Menge des Katalysators gelöst ist, allmählich unter Rühren einfließen. Die Reaktion setzt bei ruhigem Verlauf sofort ein, und das Äthylat bleibt ohne äußere Wärmezufuhr im Sieden. Nach Zugabe der gesamten Alkoholmenge wird noch 15 Minuten lang weiter erhitzt, heiß filtriert und das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt der Destillation unterworfen. Das zum Digerieren des Aluminiums verwendete Äthylat kann auch durch neutrale Lösungsmittel, wie Xylol, ersetzt werden.

72. Wasseranlagerung an höhere Olefinkohlenwasserstoffe unter Bildung von Alkoholen.

Das bei der Krackung von Petroleumkohlenwasserstoffen entstehende Ölgas ist infolge der Art seiner Herstellung bei möglichst niedriger Temperatur sehr reich an Olefinkohlenwasserstoffen; insbesondere enthält es neben Äthylen beträchtliche Mengen an Propylen, Butylen und Amylen,

[1]) E. P. 238 900; F. P. 605 988. [2]) E. P. 245 473; F. P. 594 219.

deren Aufarbeitung zu den entsprechenden Alkoholen seit etwa 1918 von der *Doherty Research Company*, der *Standard Oil Company* und später auch von anderen durchgeführt wird. Das Rohgas wird zunächst sorgfältig entschwefelt, zwecks weiterer Anreicherung an Olefinen und Zerstörung vorhandener Dämpfe unter vermindertem Druck bei 500—600° über Nickelkatalysatoren[1]) geleitet oder die Dämpfe durch Kompression des Rohgases auf 12 Atmosphären ausgeschieden.[2]) Das so vorbereitete Reingas mit einem Olefingehalt von 8—10% wird nunmehr in Absorptionstürmen oder Kesseln mit Rührwerk unter Atmosphären- oder nur schwach erhöhtem Druck mit 86- bis 93prozentiger Schwefelsäure (D. 1,80—1,82) bei etwa 30° behandelt.[3]) Die Absorptionsfähigkeit der Säure wird durch Zugabe von gesättigten Petroleumkohlenwasserstoffen erhöht, das Säure-Petroleum-Gemisch läßt man darauf absitzen, zieht die Säure ab und spaltet sie ähnlich der Äthylschwefelsäure in Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol und freie Säure, die konzentriert und in den Betrieb zurückgeführt wird. Die an Olefinen nur noch Äthylen enthaltenden Abgase können nunmehr nach den oben beschriebenen Verfahren durch Auswaschen mit konzentrierter Schwefelsäure (D. 1,84) bei erhöhter Temperatur von diesem zwecks Gewinnung von Äthylalkohol gereinigt werden.

Das rohe Alkoholgemisch wird zwecks Entfernung von übelriechenden Verunreinigungen, die aus Schwefelverbindungen unbekannter Zusammensetzung bestehen, mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert, mit 0,1% Kaliumpermanganat gründlich durchmischt, mit Natronlauge neutralisiert und durch fraktionierte Destillation in seine Einzelbestandteile zerlegt[4]); auch können die Schwefelverbindungen durch Zusatz von alkalischen Natriumhypochlorit- oder Chlorkalklösungen zerstört werden.[5])

Weitere Reinigungsmethoden nach *A. Hunt*[6]) beruhen auf der Anwendung von Quecksilber- oder Zinkchlorid, nach der *Standard Development Co.*[7]) von Kalziumchlorid und Entfärbungskohle.

Durch diese katalytische Darstellungsmöglichkeit haben die höheren Alkohole, insbesondere Isopropylalkohol, der unter dem Namen Petrohol im Handel bekannt ist, erhöhte Verbreitung gefunden. Petrohol besitzt angenehmen Geruch, ist völlig klar und sowohl rein wie mit Wasser verdünnt wasserklar. Seine Anwendung erfolgt insbesondere als Lösungsmittel für Farben und Lacke, ferner als Antiseptikum in der Pharmakologie. Die wichtigsten Konstanten des Petrohol (Isopropylalkohol) und der höheren Homologen sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich:[8])

[1]) A. P. 1 594 823. [2]) D. R. P. 417 411; A. P. 1 365 043.
[3]) E. P. 249 834; F. P. 612 329. [4]) A. PP. 1 518 339, 1 583 328.
[5]) A. PP. 1 491 916, 1 498 229. [6]) A. P. 1 585 042. [7]) A. P. 1 657 505.
[8]) *S. D. Kirchpanik*, Chem. Metall. Engin. **33**, 402 (1926).

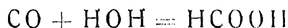
Kp	Petrohol	Sek. Butylalkohol	Sek. Amylalkohol
bei 760 mm	82,4° C	99,5° C	119,0° C
D 20_4	0,7855	0,8063	0,8088
desgl. das konstant siedende Alkohol-Wasser-Gemisch			
Kp	80,4° C	87,5° C	ca. 92° C
D 20_4	0,816	0,862	
Alkoholvolumprozente	90,7 %	77,7 %	
Löslichkeit in Wasser	unbegrenzt	bis zu 21,5 %	bis zu etwa 4 %
Aussehen	klar, farblos	klar, farblos	schwach gelb
Geruch	rein, süßlich	rein	rein

73. Darstellung von tertiären Alkoholen.

Tertiäre Alkohole, die jedoch kein großes Interesse besitzen, können ebenfalls aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen hergestellt werden. So erhält man aus Isobutylen in Gegenwart von mäßig konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur Trimetylkarbinol, den einfachsten tertiären Alkohol $(CH_3)_3COH$. Aus Amylen bildet sich nach *Adams, Kamm* und *Marval*[1]) auf die gleiche Weise Dimethyläthylkarbinol mit einer Ausbeute von etwa 90%.

74. Hydratation von Kohlenoxyd zu Ameisensäure.

Erwähnung finden mögen die Vorschläge, Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser nach der Gleichung



$$CO + HOH = HCOOH$$

zu synthetisieren, obwohl ihnen bisher keine praktische Bedeutung zukommt. So hat sich die *Commercial Solvents Corp.*[2]) folgendes Verfahren schützen lassen. Man leitet ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserdampf unter Druck von mehr als 20 Atmosphären bei Temperaturen oberhalb 100° über einen aus Kupferchlorür bestehenden Katalysator, kühlt das ausgeschiedene Reaktionsgemisch ab, entfernt die kondensierbare Ameisensäure und leitet im Zirkulationsprinzip die Restgase erneut über den Kontakt. Über die Höhe der erhaltenen Ausbeuten wird in der angeführten Patentschrift nichts ausgesagt; bei einer Nachprüfung dieses Verfahrens durch *W. Ipatiew*[3]) zeigte es sich, daß diese nur sehr gering sind. Bei einem Anfangsdruck des CO von 22 Atmosphären und bei einer Reaktionstemperatur von 160° konnte selbst in Gegenwart von Kupferchlorür als Katalysator eine Säurebildung nicht festgestellt werden, erst bei einem Anfangsdruck von 100 Atmosphären wurde im Reaktionswasser Ameisensäure, maximal in einer Konzentration von 1/10 normal nachgewiesen.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1950 (1918).
[2]) Can. P. 266 304. [3]) Chim. et Ind. **19**, 411 (1928).

Eine Erhöhung dieser Ausbeute dürfte somit erst bei weiterer Drucksteigerung erreichbar sein.

Desgleichen besitzt das Verfahren von *Bredig* und *Carter*[1]) nur theoretisches Interesse. Nach diesem erhält man in Gegenwart von Palladiummohr bei 20° unter 110 Atmosphären ebenfalls Ameisensäure in nur geringer Konzentration (etwa 1prozentig).

Mehr Bedeutung wird in Zukunft vielleicht dem Verfahren der *Société Chimique de la Grande Paroisse, Azote & Produits Chimiques*[2]) zukommen. Nach diesem wird ein aus Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserstoff oder aus Wassergas und Stickstoff bestehendes Gasgemisch in Gegenwart geeigneter Katalysatoren in konzentrierte alkalische Lösungen unter Druck eingepreßt. Das Kohlenoxyd setzt sich hierbei quantitativ unter Formiatbildung um, während die kohlenoxydfreien Abgase der Ammoniaksynthese zugeführt werden können. Einzelheiten über die Durchführung des Verfahrens sind bisher noch nicht bekannt geworden.

75. Darstellung von Monokarbonsäuren durch Hydratation von Dikarbonsäuren unter Molekülspaltung.

Nach Angaben von *Du Pont*[3]) und *H. Schrader* und *K. Wolter*[4]) gelingt es, Gemische von Phthalsäure und phthalsaurem Natrium oder letzteres allein im Rührautoklaven durch Druckerhitzung zu über 90% in Benzoesäure zu verwandeln. Ca-, Zn- und Cu-Phthalat konnten in gleicher Weise ohne Nebenreaktionen in Benzoesäure und Benzol übergeführt werden. Die Reaktionsfähigkeit nimmt in der Reihenfolge Ca-Phthalat, Na-Phthalat, Phthalsäure, Zn-Phthalat, saures Na-Phthalat, Cu-Phthalat zu. Eine rasche, annähernd quantitative Trennung von Benzoesäure und Phthalsäure für analytische Zwecke ließ sich leicht über das in essigsaurer Lösung schwerlösliche Bleiphthalat erzielen.

Wesentlich eleganter arbeitet das analoge Verfahren der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*[5]) Nach diesem leitet man Gemische von Wasserdampf und Phthalsäureanhydrid — als letzteres kann man das Rohprodukt der katalytischen Oxydation von Naphthalin verwenden — bei 300—450° über geeignete Katalysatoren, wie aktiviertes Eisenoxyd, Zinkoxyd, Kalziumkarbonat u. a. und erhält bei Anwendung eines geringen Wasserdampfüberschusses eine fast quantitative Bildung von Benzoesäure.

Die Hydratation des Phthalsäureanhydrids erfolgt über $CaCO_3$ bei 400°, über Al_2O_3 bei 390—400°, über Fe_2O_3, das durch geringe Mengen NiO oder CuO aktiviert worden ist, bei 330—360° annähernd quantitativ.

[1]) D. R. P. 339 946. [2]) Can. P. 262 812. [3]) A. P. 1 551 373.
[4]) Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle 6, 79 (1921). [5]) D. R. P. 445 565.

Bei Anwendung von Maleinsäureanhydrid erhält man bei 400° über aktiviertem SiO_2 ebenfalls mit fast theoretischer Ausbeute Akrylsäure.

Dieses Verfahren der Darstellung von Benzoesäure hat sich im Versuchsbetrieb bestens bewährt, und seiner Einführung in die technische Durchführung stehen keine Hindernisse entgegen, so daß es möglich ist, daß dieses Verfahren denen der Oxydation von Toluol ebenbürtig zur Seite treten kann, zumal es auch keine Schwierigkeit mehr bietet, Benzoesäure zu Benzaldehyd zu reduzieren.

76. Säurekatalytische Esterverseifung.

Die Zahl der Untersuchungen, die sich mit der Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Ester und ihrer Verseifungsgeschwindigkeit durch Säuren beschäftigen, ist sehr groß. Hier sind zunächst die Arbeiten von *de Hemptinne*[1]) und *Löwenherz*[2]) zu erwähnen, die zeigten, daß der Alkoholbestandteil des Esters nur einen geringen, der Säurebestandteil dagegen einen großen Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit ausübt, irgendeinen bestimmten Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Verseifungsgeschwindigkeit konnten sie dagegen nicht feststellen.

Demgegenüber wurde von zahlreichen Forschern[3]) nachgewiesen, daß sowohl bei der Verseifung als bei der Esterifizierung eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Stärke der Säure stattfindet, allerdings waren auch hierfür Ausnahmefälle bekannt. Diese Regel sollte daher nur für die durch Säuren katalysierte Verseifung und Veresterung gelten. Einen direkten Zusammenhang zwischen der Stärke der Säure des Esters und Esterifizierungsgeschwindigkeit gibt erstmalig die von *Olivier* und *Berger*[4]) gefundene Beziehung, nach welcher allgemein die Verseifung der Ester starker Säuren durch Wasserstoffionen nicht beschleunigt wird. Die grundlegenden Arbeiten über die säurekatalytische Esterverseifung stammen jedoch erst von *G. Berger*.[5]) Dieser wies nach, daß zunächst die „reine" nichtkatalysierte Verseifungsgeschwindigkeit von der Esternatur abhängig ist, daß im Laufe der Verseifung eine von der Stärke der Säure des Esters abhängende Zahl von Wasserstoffionen produziert wird und bei sonst gleicher Anzahl von Wasserstoffionen ihre spezifische beschleunigende Wirkung wiederum von der Natur des Esters abhängen muß. Bei der katalytischen Reaktion kommt zu diesen Faktoren weiter die Änderung der

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **13**, 493 (1892).
[2]) Ztschr. f. phys. Chem. **15**, 389 (1894).
[3]) *A. Findley* und *Turner*, Journ. chem. Soc. London **87**, 747 (1905); *Sudborough*, Journ. Chem. Soc. London **101**, 1229 (1912).
[4]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 637 (1922).
[5]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 163 (1924).

Wasserstoffionenzahl, sowie die dissoziationszurückdrängende und eventuelle „Mediumwirkung“ der Katalysatorsäure hinzu, es werden also in den erhaltenen Geschwindigkeitszahlen mehrere Wirkungen überlagert sein. Auf Grund eingehender experimenteller Beobachtungen und Messungen wurde festgestellt, daß die durch Wasserstoffionen verursachte Beschleunigung der Esterverseifung mit der Stärke der Säure des Esters fällt. Die beschleunigende Wirkung der Wasserstoffionen bei der Esterverseifung wird bei einem Ester R_1 COO R_2 durch die beiden Atomgruppen R_1 und R_2 gleichartig und gleichstark beeinflußt, und zwar fällt die Beschleunigung mit der Negativität der Atomgruppen, wenn als Maß für die Negativität R die Dissoziationskonstante der Säure R · COOH angenommen wird. Die völlig gleichartige Wirkungsart von Alkohol- und Säurebestandteil weist gleichzeitig auf eine weitgehende Symmetrie im Aufbau des Estermoleküls hin. Nach diesen Ergebnissen können Ester auch als gemischte Säureanhydride betrachtet werden, so daß der Alkohol bei der Esterifizierung eine Säurefunktion einnehmen kann.

Man nimmt für Esterverseifungen daher allgemein starke Säuren zu Hilfe, wodurch bei Zimmertemperatur die Verseifung meist bereits nach etwa 20 Stunden bis zur nach dem Massenwirkungsgesetz gegebenen Grenze verlaufen ist. Die als Katalysator dienende Säure erleidet hierbei keine Veränderungen, die Stärke ihrer Wirkung ist direkt ihrer Dissoziation und der angewandten Menge proportional. Man kann demnach alle stark dissoziierten Säuren, wie die zumeist verwendete Schwefelsäure, sowie Salzsäure, Salpeter-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoffsäure u. a. als Katalysator heranziehen. Weitere Zunahmen der Verseifungsgeschwindigkeit lassen sich erzielen durch Arbeiten bei erhöhter Temperatur und höherem Druck, in einzelnen Fällen auch durch Zugabe neutraler Metallsalze. So wird die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern durch Salzsäure in Gegenwart von Chloriden merklich erhöht, während demgegenüber Sulfate die Verseifung durch Schwefelsäure verzögern.

Wasserlösliche Basen, wie freies Alkali, Ätzkalk und Ätzbaryt, bewirken, wenn auch in geringerem Maße, ebenfalls katalytische Beschleunigung von Esterverseifungen, besonders bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, und besitzen gegenüber Säuren den Vorteil, bei der fraktionierten Destillation der Spaltprodukte durch die Säure gebunden zu werden. In der Praxis verwendet man als Base zumeist Ätzkalk zu 1% der zu spaltenden Estermenge, bei schwer zu verseifenden Estern dagegen Säuren und neutralisiert diese vor der Destillation der Spaltprodukte mit Kalk.

Technische Verwendung finden Esterverseifungen besonders bei der Aufspaltung der Triglyzeride der Fettsäuren, in neuester Zeit auch zur Verzuckerung von Zellulose und anderen Polysacchariden, so daß auf diese in besonderem Maße einzugehen ist.

77. Verseifung von Fetten.

a) Alkalisches Verfahren.

Nachdem bereits im Jahre 1851 *de Milly* die alkalische Fettspaltung durch Erhitzen der Fette unter Druck mit 2—3% Ätzkalk und Wasser im Druckautoklaven durchgebildet hatte, ist dieses Verfahren in seinen Grundzügen bis in die heutige Zeit erhalten geblieben. Als Reaktionsgefäß dient ein zylindrischer Autoklav, in dem ein Dampfzuführungsrohr an der inneren Wandung entlang bis auf den Boden führt. Der Dampf wirbelt durch den Autoklaveninhalt, der aus Fett und Kalkwasser besteht, und versetzt diesen in stete lebhafte Bewegung, der überschüssige Dampf entweicht darauf durch ein Ventil, das auf den normalen Arbeitsdruck von 8—10 Atmosphären eingestellt ist. Durch diese Vereinigung von direkter Erhitzung und damit verbundener Druckwirbelung haben sich besondere Rührwerke als überflüssig erwiesen. Der Kalk kann besser durch Magnesia oder Zinkoxyd ersetzt werden, die den Vorteil besitzen, lösliche Sulfate zu bilden und bereits bei einem Arbeitsdruck von 6 Atmosphären wirksam sind. Die durch Oxydation bewirkte Dunkelfärbung der gebildeten Fettsäuren wird bei gleichzeitiger Zugabe von geringen Mengen Zinkstaub behoben. Die Spaltprodukte werden mit Schwefelsäure angesäuert und aufgekocht, um die gebildeten Metallseifen zu zerstören, Magnesia und Zinkoxyd bieten hier weiter den Vorteil, leicht lösliche Sulfate zu bilden, während Kalziumsulfat Niederschläge bildet, die Fettsäure mitreißen und Materialverluste bewirken.

Die Druckverseifung der Fette benötigt im Durchschnitt etwa 7—8 Stunden, darauf wird das Reaktionsprodukt in Kolonnen gedrückt, in denen es sich in Fettsäuren und Glyzerinwasser trennt. Die Rohsäure wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und aufgekocht, mit Wasser gut ausgewaschen und bildet darauf ein verkaufsfähiges Produkt.

b) Saures Verfahren.

Nach diesem nur wenig Anwendung findenden Verfahren zur Hydrolyse von Fetten werden diese mit 5% konzentrierter Schwefelsäure versetzt und etwa 1—2 Stunden durch indirekte Heizung auf 110—120° erhitzt, darauf wird mit Wasser verdünnt und nochmals aufgekocht, um die Hydrolyse des durch teilweise Verkohlung schwarzbraun gefärbten Produktes zu vervollständigen. Das teerhaltige und empyreumatische Substanzen enthaltende Rohprodukt wird durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf weiter gereinigt. Das gleichzeitig anfallende Glyzerin läßt sich nur schwer auf ein verkaufsfähiges reines Produkt aufarbeiten, aus diesen fabrikatorischen Gründen hat diese Methode gegenüber dem *Twitchell*-Verfahren, einem modifizierten Säureverfahren, sehr an Bedeutung verloren.

Auf Grund theoretischer Überlegungen gelangte *Twitchell* zu dem Schluß, daß die eigentliche Verseifung der Fette zur freien Säure nicht während der Erhitzungsperiode mit Schwefelsäure stattfindet, sondern zunächst nur eine Sulfonierung zu Sulfostearinsäure, die beim anschließenden Verdünnen und Kochen mit Wasser das überschüssige Fett emulgiert und infolge seiner feinen Verteilung die Verseifung beschleunigt. Danach mußte die Schwefelsäure auch durch andere, weniger sauer wirkende Emulsionsbildner, wie die aromatischen Sulfofettsäuren (sulfonierte Gemische von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Ölsäure), ersetzbar sein.

In seiner jetzigen technischen Durchführung arbeitet man nach dem *Twitchell*-Verfahren wie folgt. Die Rohfette werden zwecks Beseitigung von Eiweißverbindungen und anderen Verunreinigungen in verbleiten Eisenzylindern mit konzentrierter Schwefelsäure vorbehandelt und darauf in Metall- oder Edelholzbottiche abgelassen, Wasser und etwa 0,5% aromatische Sulfofettsäuren zugegeben und mit Dampf zum Sieden erhitzt. Nach 24stündigem Erhitzen ist der größte Teil der Fette bereits hydrolysiert, das saure Glyzerinwasser mit 15% Gehalt wird abgelassen, durch frisches Wasser ersetzt und der Prozeß nach weiteren 12 Stunden abgebrochen, das Rohprodukt mit Baryt neutralisiert und ähnlich dem alkalischen Verfahren aufgearbeitet. Eingehende Versuche sind angestellt worden, Sulfosäuren mit möglichst hohem Fettspaltungsvermögen herzustellen. Von der großen Zahl hierfür geeigneter Produkte seien besonders der „Idrapidspalter" der *I. D. Riedel A.-G.*, Berlin und der „Kontaktspalter" von *G. Petroff*[1]) erwähnt. Letzterer bildet ein Gemisch verschiedener Sulfosäuren, die man erhält, wenn das mit Schwefelsäure bei der Raffination von Erdöl erhaltene Rohprodukt mit Alkohol oder Azeton ausgezogen wird. Die mit diesem sehr gut wirkenden Spalter erhaltenen Fettsäuren besitzen sehr helle Färbung, die Hydrolyse geht sehr schnell vonstatten (15—20 Stunden), und infolge der Natur des Spalters können vorteilhaft verbleite Eisenbottiche als Reaktionsgefäße verwendet werden.

Größere technische Anlagen arbeiten zurzeit meist nach dem gemischten Verfahren, indem die Fette im Autoklaven nach dem alkalischen Verfahren zunächst zum überwiegenden Teile aufgespalten werden, wodurch die Glyzeringewinnung sich sehr einfach gestaltet und darauf das noch unverseifte Fett nach dem *Twitchell*-Verfahren aufgearbeitet wird.

78. Hydrolyse von Polyosen und Polysacchariden.

Polyosen und Polysaccharide, wie Zellulose, Stärke u. a., können als Äther oder Azetale von Hexosen betrachtet werden, deren Dehydratisierung bei ihrer Bildung in den Keto-, Aldehyd- und Hydroxylgruppen stattgefunden hat.

[1]) D. R. P. 264 785.

1. Holzverzuckerung.

Zellulose stellt den Hauptbestandteil des frischen Holzes dar und bietet so ein in größten Mengen zugängliches Ausgangsmaterial für die Verzuckerung von Zellulose. Insbesondere bilden die billigen Nadelhölzer gleichzeitig die zellulosereichste Holzart, sie enthalten im Mittel 55% und mehr Zellulose, daneben Lignin, Pentosane und Mineralbestandteile. Es lassen sich daher auch Holzabfälle, wie Sägemehl, zerkleinertes Spanmaterial usw., verwerten. An die Hydrolyse auf Glukose schließt sich deren Vergärung zu Äthylalkohol an, die im Rahmen dieses Bändchens jedoch nicht besprochen werden kann. Die Verzuckerung ist sehr schwierig und kann nur unter Zuhilfenahme von Katalysatoren, für die allein starke Mineralsäuren in Betracht kommen, erfolgen. Als solche sind zunächst Schwefelsäure und schweflige Säure zu erwähnen. Die Verzuckerung von Zellulose durch Schwefelsäure wurde erstmalig von *Braconnet*[1]) im Jahre 1819 beobachtet und in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts mehrfach näher untersucht und verbessert, so von *H. Ost*, *L. Wilkening* und *Th. Brodtkorb.*[2]) Nach diesem Verfahren versetzt man Sägemehl mit etwa 4—6 Teilen 72prozentiger Schwefelsäure, erhitzt 2 Stunden auf 120°, verdünnt mit viel Wasser, um den Säuregehalt auf 2,5% herabzusetzen und verseift nunmehr die primär gebildeten Zelluloseschwefelsäureester durch nochmaliges kurzes Aufkochen. Obwohl hierbei eine Verzuckerung der Zellulose zu Glukose bis zu 90% eintreten kann, kommt das Verfahren für den Großbetrieb nicht in Betracht, da große Mengen Schwefelsäure notwendig sind, deren Wiedergewinnung unmöglich ist. Bei höherer Verseifungstemperatur kann die Schwefelsäuremenge erniedrigt werden, dabei fällt jedoch die Ausbeute an Glukose auf etwa 40%, und es werden geringprozentige Zuckerlösungen erhalten, deren wirtschaftliche Aufarbeitung Schwierigkeiten bereitet. Aus den gleichen Gründen sind Versuche, die Verzuckerung der Zellulose mit schwefliger Säure durchzuführen, infolge der Unwirtschaftlichkeit des Verfahrens in allen Fällen wieder aufgegeben worden.

Bedeutung kommt allein dem Salzsäureverzuckerungsverfahren zu, dessen erste Durcharbeitung von *Bechamp*[3]) erfolgte. Die grundlegende wissenschaftliche Bearbeitung des Verfahrens stammt jedoch erst von *Willstätter* und *Zechmeister.*[4]) Diese stellten die Löslichkeit von Zellulose in Salzsäure in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration wie folgt fest:

---

1) Ann. Chim. **12**, 172 (1819).
2) Chem.-Ztg. **34**, 461 (1910); **35**, 1125 (1911).
3) Compt. rend. de l'acad. des sciences **42**, 1210 (1856).
4) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 23 (1914).

HCl %	Löslichkeit der Zellulose %
38,2	—, nur Gelatinierung
39,9	7
40,8	12,3
41,1	15.

Die salzsaure Zelluloselösung geht darauf nach längerem Stehen ohne besondere Erwärmung mit 95% Ausbeute in ein Polymeres der Glukose über, das durch Erhitzen leicht gespalten wird. Der weitere Ausbau des Verfahrens wurde vor allem von *E. Hägglund*[1]) unternommen. Die Optimaltemperatur der Hydrolyse liegt bei 30°, ferner erfolgt das Herauslösen der Zellulose nach dem Gegenstromprinzip, indem nahezu ausgelaugtes Holz zunächst mit frischer Säure behandelt wird und diese sich bei weiterer Berührung mit frischem Holz immer mehr mit Zellulose anreichert.[2]) Gleichzeitig tritt eine Abnahme der Salzsäurekonzentration ein, da diese zum Teil von den nicht verzuckerbaren Holzinhaltsstoffen, wie den Ligninsubstanzen, zurückgehalten wird, so daß sich eine laufende Einleitung von frischem HCl-Gas notwendig macht (*Levy*-Kochverfahren).

Auf diese Arbeiten *Willstätters* und *Hägglunds* gründet sich das „Rheinauverfahren", während *H. Terisse* und *M. Levy* auf ähnlicher Grundlage das „Prodorverfahren" durchgebildet haben.

a) Rheinauverfahren.

Nach diesem wird das zerkleinerte Holz zunächst auf 0,5% Wassergehalt herabgetrocknet, in einen Diffuseur gefüllt und hierin mit einer Salzsäure-Zuckerlösung, die nach Verlassen des zweiten Kastens, in dem sie die restliche Zellulose herausgelöst hat, von 28% Gehalt nochmals auf 40% HCl konzentriert worden ist, 8 Stunden stehen gelassen. Die Ablauge enthält 28% Glukose und 26% Chlorwasserstoff. Die noch nicht hydrolysierte Zellulose wird nunmehr durch frische Salzsäure ausgezogen.

Die Aufarbeitung der Salzsäure-Zuckerlösung erfolgt durch Eindampfen im Vakuum oder durch Erhitzen und Einspritzen von Petroleumöl; so erhält man eine eingedickte Lösung mit 60% Zuckergehalt oder noch konzentrierteren Sirup, der darauf mit Kalk neutralisiert und nach Zusatz von Bakteriennährmitteln in der üblichen Weise vergoren wird.

b) Prodorverfahren.

Diese Modifikation besitzt gegenüber dem älteren Rheinauverfahren mannigfache Abänderungen. Die feuchten Holzsägespäne werden nicht abgetrocknet, sondern in einer Art Tunnelofen, durch den sie mittels Schnecken langsam hindurchbefördert werden, im Gegenstrom mit Salz-

[1]) D. R. PP. 367 230, 378 989, 382 463.
[2]) Vgl. auch *Th. Goldschmidt A.-G.*, D. R. P. 391 969.

säuregas behandelt, die Abgase enthalten infolge der Erwärmung des eingebrachten Gutes den größten Teil des Wassers, während die Masse 6% Salzsäure absorbiert. Das vorbehandelte Produkt wird mit der gleichen Gewichtsmenge 40prozentiger Salzsäure befeuchtet und fällt langsam durch zwölfstöckige Tellerapparate, „Digesteurs", hindurch. Hierbei tritt allmählich Verzuckerung der Zellulose ein; die damit gleichzeitig stattfindende Verminderung der „aktiven" Salzsäurekonzentration — durch Absorption von HCl an den Ligninsubstanzen hervorgerufen — vermeidet man durch Entgegenströmenlassen von Chlorwasserstoffgas. Auf den obersten Plattformen muß das Reaktionsgut infolge der auftretenden Hydrolysierungswärme indirekt mit Wasser gekühlt werden, das angewärmte Wasser dient dann gleichzeitig zur Anwärmung der untersten Stockwerke auf 25—30°. In dem Reaktionsgut sind 85—90% der Zellulose in Glukose hydratisiert, daneben enthält es große Mengen Salzsäure, die in einem zweiten, ähnlich gebauten Turm mit Luft ausgetrieben werden, die auf 70—80% vorgewärmt ist und neben der Salzsäure den Wassergehalt abführt. Weiter enthalten die Abgase beträchtliche Mengen Furfurol, Essigsäure und Methylalkohol, die gleichzeitig gewonnen werden können. Aus dem staubförmigen Reaktionsgut wird mit heißem Wasser die Glukose ausgezogen.

Beide Verfahren, die von der *Prodor-Gesellschaft* in Genf nach einer Kombination betrieben werden sollen, insbesondere das Prodorverfahren, haben mit großen Materialschwierigkeiten zu kämpfen, da auf die Dauer kein Material warmen Salzsäuredämpfen zu widerstehen vermag. Als Auskleidungsmaterial dient Ebonit und Prodorit, ein aus hochschmelzendem Pech und pulverisiertem Glas hergestelltes Produkt.

In neuester Zeit hat *F. Bergius*[1]) diesem Problem der Holzverzuckerung sein Interesse zugewandt, und es ist in Stettin eine Versuchsfabrik zur Hydrolysierung von Holz im Bau begriffen.

2. Hydrolyse von Stärke.

Zur Hydratisierung von Kohlehydraten bedient man sich zumeist der billigen und reinen Kartoffelstärke und verzuckert entweder zu a) Dextrinen oder zu b) Stärkezucker.

a) Die Herstellung von Dextrinen aus Stärke erfolgt entweder nach dem trockenen „Röst"- oder nach dem Naßverfahren. Nach dem ersteren wird die Stärke, meist minderwertiges nur schwer verkaufsfähiges Produkt, zunächst mit etwa 0,2—0,4% einer starken Säure (Salpeter-, Salz-, Oxalsäure oder schweflige Säure) angefeuchtet, in einem Trockenkanal oder einer Trockentrommel abgetrocknet, gemahlen und darauf in einer flachen, mit Rührwerk versehenen Röstpfanne abgeröstet. Je nach der

[1]) Ztschr. f. angew. Chem. **41**, 707 (1928).

Höhe der angewandten Temperatur, der zugesetzten Säuremenge und Röstdauer erhält man Dextrine von verschiedener Färbung, nach der sie in „weiß", „blond", „gelb" und „braun" untergeteilt werden. Im ersteren Falle beträgt die Erhitzungshöhe 170°, im letzteren 220°. Die abgerösteten Dextrine werden aus der Pfanne entfernt und unter Rühren abgekühlt, wobei besonders darauf zu achten ist, daß Zusammenballen des Produktes vermieden wird, da Dextrine nur schwer gemahlen oder gesiebt werden können. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Röstdextrine ist folgende: 8% Wasser, 5% Dextrose, 0,5% Asche und 85% Dextrin.

Nach dem „Naßverfahren", das nur wenig Anwendung findet, wird die Stärke mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure zu einem dicken Brei angerührt und unter Druck so lange erhitzt, bis über die „lösliche" Stärke der Abbau bis zur Dextrinbildung fortgeschritten ist. Dies wird daran erkannt, daß das Produkt mit Jod keine Rotfärbung mehr zeigt. Das anfallende flüssige Dextrin wird als „Kristallgummi" in den Handel gebracht, zwecks Abstumpfung des Säuregehaltes ist es zuvor mit Schlämmkreide oder Soda zu neutralisieren.

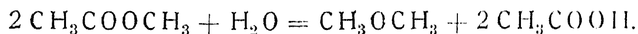
b) Zur Herstellung von Stärkezuckersirup versetzt man eine Stärkemilch von 21° Bé in einem indirekt heizbaren Autoklaven mit 0,5—0,8% Salzsäure und läßt unter einem Druck von 1—1,5 Atmosphären so lange Dampf durchströmen, bis die Lösung mit Jod-Jodkaliumlösung die Erythrodextrinreaktion (Rumfarbe) aufweist. Unter diesen Bedingungen sind etwa je 50% der angewandten Stärke in Dextrose und Dextrin umgewandelt, das Produkt besitzt kein Kristallisationsvermögen, wird unter Rühren mit Kalk oder Soda neutralisiert, unter Druck vom Niederschlag abfiltriert und mit feiner Knochenkohle entfärbt. Der Dünnsaft wird zwecks Handelsfähigkeit in Vakuumverdampfern auf 42—44° Bé eingedickt.

Bei der Verarbeitung der Stärke auf Stärkezucker (Dextrose) verfährt man analog, säuert jedoch stärker (mit 1,5—2,0% Säure) an und hydrolysiert durch Einleiten von Dampf von 2,0—3,0 Atmosphären, bis entnommene Proben mit Jod-Jodkaliumlösung keine Färbung und beim Verdünnen mit dem doppelten Volumen Alkohol keinen Niederschlag ergeben. Die Weiterverarbeitung zu Stärkezucker ist die gleiche wie die von Stärkesirup.

79. Hydrolyse von Estern in der Gasphase.

Es ist auch möglich, Ester in der Gasphase katalytisch zu hydratisieren und zu spalten. Zu diesem Zwecke werden die Dämpfe der Ester mit überschüssigem Wasserdampf in sehr schneller Strömungsgeschwindigkeit bei etwa 300° über Titanoxyd oder Thoriumoxyd geleitet, worauf in dem Kondensat neben überschüssigem Wasser Säure und Alkohol erhalten werden. Der Grad der Spaltung ist der zugegebenen Wassermenge nach dem Massenwirkungsgesetz proportional.

Nach einem Verfahren der *British Celanese Ltd.*[1]) kann die Verseifung von Estern auch dazu dienen, reine konzentrierte Säuren zu gewinnen. Nach den Angaben dieser Firma leitet man in Kupferkessel, die mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure beschickt und auf 180—220° erhitzt werden, Essigsäuremethylester unter Zusatz der theoretisch notwendigen Menge Wasser. Die Abgase bestehen darauf neben geringen Mengen unzersetzten Esters aus Eisessig und Dimethyläther, das Kondensat kann leicht durch fraktionierte Destillation in seine Einzelbestandteile zerlegt werden. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



$$2\,CH_3COOCH_3 + H_2O = CH_3OCH_3 + 2\,CH_3COOH.$$

80. Hydrolyse von Äthern.

Äther lassen sich ohne Zuhilfenahme von Katalysatoren selbst in der Hitze nur ganz unvollkommen hydrolysieren, schnell dagegen in der Wärme bei Zugabe von geringen Mengen stark ionisierter Säuren unter Rückbildung der entsprechenden Alkohole. Nach *P. Sabatier* und *Espil*[2]) gelingt die Hydrolyse auch in der Gasphase bei etwa 400° über Thoriumoxyd, wenn durch Zugabe eines genügend großen Wasserdampfüberschusses für eine möglichst weite Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Seite der Hydroxylverbindungen Sorge getragen wird.

81. Hydrolyse von Schwefelkohlenstoff.

Die Einwirkung von Wasser auf Schwefelkohlenstoff, die nach der Gleichung $CS_2 + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2S$ verläuft, wurde erstmalig von *Grillet*[3]) näher untersucht und beschrieben. Die Reaktion erfolgt in der Gasphase bei 300—400° über Eisenoxyd als Katalysator zu etwa 67%, nach Angaben von *F. A. Grillfillan*[4]) gelingt die Zersetzung des Schwefelkohlenstoffes dagegen annähernd quantitativ über Bimsstein oder blauem Wolframoxyd bei 400°. Die *I. G. Farbenindustrie* reinigt nach einem gleichen Verfahren Gas vom restlichen Schwefelgehalt, der zum größten Teil aus Schwefelkohlenstoff besteht, durch Überleiten mit Wasserdampf gemischt bei 300° über Molybdänoxyd.

VII. Katalytische Dehydratationen.

82. Die katalytische Dehydratation von Alkoholen

unter Bildung der entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe erfolgt zweckmäßig in der Gasphase, da diese Verfahrensart gegenüber der älteren in der flüssigen Phase ein längeres kontinuierliches Arbeiten ohne Zuhilfenahme von Wasserbindungsstoffen gestattet. Die wichtigsten

[1]) E. P. 284 582. [2]) Bull. Soc. chim. **15**, 228 (1914).
[3]) Soc. techn. gaz. de France 1918, 245.
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1323 (1922).

Katalysatoren für die Wasserabspaltung in gasförmigen Systemen bildet Aluminiumoxyd, dessen Aktivität je nach der Art der Herstellungsmethode verschieden ist, ferner blaues Wolframoxyd und Thoriumoxyd. Andere ähnliche Kontaktstoffe zeigen neben Dehydratations- auch Dehydrierungserscheinungen. Entdeckt worden sind diese Methoden von *Gregoriew*[1]) im Jahre 1901, der erstmalig Äthylen und Propylen in einer Ausbeute von 90% aus den entsprechenden Alkoholen durch Überleiten über auf 300° erhitztes Aluminiumoxyd herstellte.

Sabatier und *Mailhe* prüften darauf eingehend die verschiedensten Stoffe für ihre katalytische Eignung zur Dehydratation nach und verfolgten gleichzeitig deren dehydrierende Wirkung. Sie stellten fest, daß die Gesamtzahl der in Frage kommenden Katalysatoren bei 340—350° je nach ihrer Reaktionslenkung in mehrere Gruppen untergeteilt werden kann, wie nachstehende Tabelle[2]) zeigt.

		Vol. des entwickelten Gases in ccm in einer Minute	100 ccm des Gases enth.	
			Äthylen	Wasserstoff
Dehydratationskatalysatoren	ThO_2	31	100	Spuren
	Al_2O_3	21	98,5	1,5
	W_2O_5	57	98,5	1,5
Katalysatoren mit gemischter Wirkung	Cr_2O_3	4,2	91	9
	SiO_2	0,9	84	16
	TiO_2	7,0	63	37
	BeO	1,0	45	55
	ZrO_2	1,0	45	55
	UO_2	14	24	76
	Mo_2O_5	5	23	77
	Fe_2O_3	32	14	86
	V_2O_3	14	9	91
Dehydrierungskatalysatoren	ZnO	6	5	95
	MnO	3,5	0	100
	MgO	Spuren	0	100

Neben dieser Art der Dehydrierung, die nach einer monomolekularen Reaktion erfolgt, verläuft unabhängig hiervon bei tieferer Temperatur die Bildung von Äthern nach einer bimolekularen Reaktion. Im Temperaturgrenzgebiet, bei etwa 300° entstehen beide Stoffe, Olefinkohlenwasserstoffe und Äther nebeneinander, so daß im folgenden beide Arten der Dehydratation nebeneinander behandelt werden sollen.

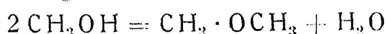
83. Die Dehydratisierung von Methylalkohol

in Gegenwart geeigneter Katalysatoren haben *H. Adkins* und *P. D. Perkins*[3]) untersucht. Über Aluminiumoxyd, das aus Aluminiumnitrat durch

[1]) Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **33**, 173 (1901).
[2]) *P. Sabatier*, Die Katalyse in der organischen Chemie, 2. Aufl., deutsche Übersetzung, 1927, S. 212.
[3]) Journ. phys. Chem. **32**, 221 (1929).

Ausfällen mit Ammoniak oder Alkali hergestellt ist, verläuft die Dehydratation im Temperaturgebiet zwischen 320 und 360° nahezu quantitativ. Der Reaktionsbeginn liegt bei 250°, oberhalb 360° wird der primär gebildete Dimethyläther in zunehmendem Maße in CO_2, CO, C_2H_4, CH_4 und H_2 zersetzt. Zinkoxyd besitzt bedeutend geringere Eignung zur katalytischen Zersetzung, bis 350° ist der erreichbare Umsatz nur sehr gering, bei weiterer Temperatursteigerung werden in steigender Menge die gleichen Zersetzungsgase wie über Al_2O_3 gebildet.

Die Dehydratisierung, die nach der Gleichung



$$2\,CH_3OH = CH_3 \cdot OCH_3 + H_2O$$

verläuft, ist eine reversible Reaktion, die in Gegenwart von überschüssigem Wasserdampf über Dimethyläther wieder zu Methylalkohol führt. Daraus ergibt sich, daß diese Dehydratisierung mit reinem wasserfreien Methanol durchgeführt werden muß, um annähernd quantitativen Umsatz zu erzielen.

84. Dehydratationen von Äthylalkohol zu Äthylen bzw. Diäthyläther.

Neben den Verfahren der Herstellung von Äthylen aus den Koksofengasen und durch katalytische Hydrierung von Azetylen kann Äthylen auch aus Äthylalkohol hergestellt werden. Diese Methode besitzt insbesondere bei laboratoriumsmäßig durchgeführten präparativen Versuchen gegenüber den anderen erhebliche Vorteile, da die hierzu notwendigen Apparaturen äußerst einfach herzustellen sind, während für die technische Darstellung des Äthylens die obenerwähnten anderen Verfahren rentabler sind und Vorteile aufweisen.

Erstmalig von *Gregoriew*[1]) aufgefunden, wurde diese Reaktion bald darauf von *W. Ipatiew*[2]) und *J. Walter*[3]) nachgearbeitet und verbessert. Nachdem sie in der Vorkriegszeit nur zu laboratoriumsmäßigen präparativen Zwecken diente, wurde sie im Weltkrieg infolge gesteigerten Bedarfes an Äthylen-Derivaten von der *B. A. S. F.* auch in technischem Maße durchgeführt. Man leitete Alkoholdämpfe durch auf 380—400° erhitzte Rohre, die als Katalysator Aluminiumoxyd enthielten. Es ergab sich eine Ausbeute an Äthylen zu 90%, berechnet auf die angewandte Alkoholmenge. Mit der Zeit, nach etwa 15 Tagen, verlor der Katalysator infolge Kohlenstoffausscheidung seine Aktivität, diese konnte jedoch durch Überleiten von Luft wieder hergestellt werden. Ausländische Anlagen arbeiteten nach dem gleichen Prinzip.

Der verwendete Aluminiumoxydkatalysator wird durch Ausfällen

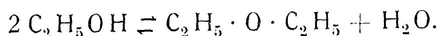
[1]) Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **33**, 173 (1901).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. **67**, 421 (1903).
[3]) D. R. P. 168 291; E. P. 2194; F. P. 360 785.

von Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumsalzlösungen vermittels Alkali hergestellt, das Hydroxyd nach Auswaschen bei 300° getrocknet und darauf zwecks restloser Entfernung von etwa adsorbiertem Alkali nochmals ausgewaschen und getrocknet. Durch Abrösten von Aluminiumnitrat erhaltenes Oxyd besitzt geringere Aktivität, desgleichen wird diese durch längeres Erhitzen des Kontaktes auf 400° übersteigende Temperaturen verringert.

Weitere die Dehydratation zu Äthylen begünstigende Katalysatoren sind Thoriumoxyd und blaues Wolframoxyd, nach Angaben der *United States Industrial Alcohol Co.*[1]) auch mit Phosphorsäure getränkter Koks oder Bimsstein, während reiner Bimsstein keine oder nur sehr geringe Reaktion zeigt und Thoriumoxyd nach Erhitzen auf hohe Temperatur ebenfalls unwirksam wird.[2]) Wasserdampf drängt bei erheblichen Konzentrationen infolge Verschiebung des Gleichgewichtes die Äthylenbildung ebenfalls zurück, so daß nur entwässerter Alkohol Verwendung finden kann. Anschließend sollen die Vorschläge erwähnt werden, nach denen Diäthyläther aus Äthylalkohol unter Wasserabspaltung hergestellt werden kann. Diese Verfahrensart befindet sich noch in der Entwicklung, so daß über die Einbürgerung dieser Methode noch nichts gesagt werden kann.

Im Prinzip ist die Ätherdarstellung von der des Äthylens nur dadurch unterschieden, daß bei erheblich tieferer Temperatur gearbeitet wird. Die Äthylalkoholdämpfe werden bei 250—300° über die gleichen Katalysatoren (Al_2O_3, ThO_2, Wo_2O_5), zu denen sich noch einige weitere gesellen, geleitet und aus den Abgasen durch Kondensation eventuell unter erhöhtem Druck ein Gemisch von Äther und nicht umgesetztem Alkohol abgeschieden, das durch fraktionierte Destillation weiter getrennt werden kann.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



$$2\,C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2O.$$

Eingehende Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Äther- bzw. Äthylenbildung über einem Al_2O_3-Katalysator von *R. N. Pease* und *C. C. Young*[3]) seien in nachstehender Tabelle zusammengefaßt angeführt.

Temperatur	Umgesetzte Alkoholmenge	Äther	Ausbeute an Äthylen
200°	5 %	5 %	—
225°	53 %	52 %	1 %
250°	64 %	60,5 %	3,5 %
275°	66 %	57 %	9 %
300°	73 %	45 %	28 %
325°	83 %	24 %	59 %
350°	100 %	4 %	96 %

[1]) A. PP. 1 402 336, 1 421 640.
[2]) *F. A. Gilfillan*, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1323 (1922).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 390 (1924).

R. H. Clark, *W. E. Graham* und *A. G. Winter*[1]) erhielten dagegen mit einem besonders sorgfältig hergestellten Aluminiumoxyd bei 250° bereits eine Ätherbildung von 78,0—80,8% und daneben von 2,2—4,7% Äthylen.

Einen vorteilhaften Katalysator stellt man nach *S. K. K. Jatkar* und *H. E. Watson*[2]) ferner durch Erhitzen von Kaliumalaun auf 200° bis zu dessen vollständigem Zerfall, Mischen des Gutes mit der gleichen Gewichtsmenge Alaun, Durchschmelzen dieser Mischung und Pulvern her. Mit diesem Kontakt erhält man bereits bei 225° Äther in einer Ausbeute von etwa 75% neben nur Spuren von Äthylen; Aluminiumoxyd, basisches Aluminiumsulfat und Chromalaun sind im Gegensatz hierzu nicht so wirksam. In einer halbtechnischen Versuchsanlage konnten die Verfasser bei 225—230°, einer Kontaktmenge von 2 kg und Strömungsgeschwindigkeit von 2 l Alkohol/Stunde eine laufende Umwandlung zu 72% Äther und nur 60—120 ccm Äthylen erzielen.

Weitere geeignete Katalysatoren bilden nach Mitteilungen der *Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. Schering)*[3]) Bleicherden, Florida-, Fuller- und Kieselerde, ferner Kieselgur, nach *K. E. Stärblom*[4]) auch Aluminiumsilikate, wie Kaolin.

Vergleichende Untersuchungen von *W. A. Lazier* und *H. Adkins*[5]) über das Verhalten von verschiedenen Alkoholdämpfen über Zinkoxyd hatten folgendes Ergebnis.

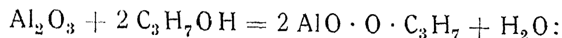
Alkohol	Kontakttemperatur	Abgaszusammensetzung	Dehydratation Gesamtreaktion
Äthylalkohol	350—400°	9,5% C_2H_4, 90,5% H_2	10%
n-Propylalkohol . . .	350—400°	16% C_3H_6, 84% H_2	16%
i-Propylalkohol . . .	345°	89% C_3H_6, 11% H_2	88—73%
n-Butylalkohol . . .	350—400°	15% 1,2-C_4H_8, 85% H_2	15%
sek.-Butylalkohol . .	345°	88% 2,3-C_4H_8, 12% H_2	89—71%
i-Butylalkohol . . .	350—400°	31,5% i-Butylen, 68,5% H_2	31,5%

85. Darstellung von Propylen aus Propylalkohol.

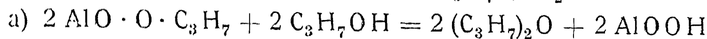
Die allgemein gültige Reaktion der katalytischen Wasserabspaltung aus Alkoholen bei deren Überleiten über hocherhitzte Aluminiumoxydkontakte prüften *M. Trautz* und *K. Winkler*[6]) für die Reindarstellung des Propylens aus Propyl- und Isopropylalkohol nach. Unter Annahme eines unbeständigen Aluminats, das sich intermediär aus dem erhitzten Al_2O_3

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2748 (1925).
[2]) Journ. Soc. chem. Ind. **45**, T. 168 (1928). [3]) D. R. P. 451 535.
[4]) Schwed. P. 60 916. [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1719 (1925).
[6]) Journ. f. prakt. Chem. **104**, 44 (1922).

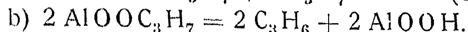
und Alkoholdämpfen bilden kann, läßt sich eine Dehydratisierung des Propylalkohols nach folgenden Reaktionen erwarten:



$Al_2O_3 + 2\,C_3H_7OH = 2\,AlO \cdot O \cdot C_3H_7 + H_2O$:



a) $2\,AlO \cdot O \cdot C_3H_7 + 2\,C_3H_7OH = 2\,(C_3H_7)_2O + 2\,AlOOH$



b) $2\,AlOOC_3H_7 = 2\,C_3H_6 + 2\,AlOOH$.

Während nach der Reaktion a) Dipropyläther gebildet wird, erhält man nach dem Verlauf b) Propylen. Bei Propylalkohol tritt jedoch die Ätherbildung gegenüber der Propylenbildung fast ganz zurück, so daß man bei 250° bereits nur wenig Dipropyläther neben viel Propylen erhält und mit steigender Temperatur verschiebt sich der Reaktionsverlauf immer mehr zugunsten der Propylenbildung, da Olefinspaltung des Alkohols als monomolekularer Vorgang die bimolekulare Ätherbildung immer mehr zurückdrängt.

Die Optimaltemperatur zur Erreichung einer für praktische Zwecke brauchbaren Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei 360—400°, oberhalb der letzteren beginnt der Katalysator wahrscheinlich infolge molekularer Kondensation unwirksam zu werden und eine weitere Spaltung des Propylens unter gleichzeitiger Kohlenstoffabscheidung und Dehydrierung des Propylalkohols zu bewirken.

Befördert wird die Propylenbildung ferner durch Anwendung verminderten Druckes, da hierdurch die Diffusion der Gase zum und vom Aluminiumoxydkatalysator und der Zerfall des intermediären Aluminates befördert wird.

Eingehende Untersuchungen von *W. J. Allardyce*[1]) über die katalytische Dehydratation des Isopropylalkohols unter dem Einfluß verschiedener Katalysatoren zeigen ferner, daß Isopropylalkohol sich bei 360° in Gegenwart von tertiärem Kalziumphosphat zu 94% in Propylen zersetzt. Weitere gute Katalysatoren bilden sekundäres und tertiäres Aluminium- und Magnesiumphosphat und Kalziumsulfat, an denen Isopropylalkohol sich ebenfalls bei 360° zu 85—90% in Propylen zersetzt, ohne daß wesentliche Kohlenstoffabscheidungen auftreten.

86. Dehydratation höherer Alkohole.

Bei der katalytischen Wasserabspaltung aus Gärungsamylalkohol über Aluminiumsilikat bei 340—350° erhält man nach *J. B. Senderens*[2]) geringe Mengen Amylen; von Allylalkohol nach *P. Sabatier* und *B. Kubota*[3]) bei 350° über Wolframoxyd Akrolein, Propionaldehyd und H_2, CO, CO_2,

[1]) Trans. Roy. Soc. Canada **21**, 315 (1927).
[2]) Compt. rend. de l'acad. des sciences **171**, 916 (1920).
[3]) Compt. rend. de l'acad. des sciences **173**, 17 (1921).

C_2H_4 und C_3H_6; durch Erhitzen von Glyzerin[1]) mit 5% Kieselgur reines Akrolein.

Nach dem Verfahren der *Ketoid Co.*[2]) erhält man ferner durch Überleiten von Essigsäureanhydrid bei 635° über Aluminiumsulfat oder andere Sulfate, die bis zum Temperaturbereich von 700° unzersetzt bleiben, in guter Ausbeute Keten, dem jedoch nur untergeordnetes Interesse zukommt. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:



$$(CH_3CO)_2O \rightleftharpoons 2\,CH_2 : CO + H_2O.$$

87. Wasserabspaltung aus Alkoholen in Gegenwart von Aldehyden unter Azetalbildung.

Azetale, von denen als die wichtigsten Methylal, Äthylal und Azetal genannt seien, werden zweckmäßig hergestellt durch Einwirkenlassen von Alkoholen auf die entsprechenden Aldehyde, die auch in Form ihrer Polymeren angewendet werden können. Die Wasserabspaltung findet jedoch nur in Gegenwart geeigneter Katalysatoren, wie trockener, wasserfreier Säuren (Chlorwasserstoffgas), entwässertem Natriumazetat, Kalziumchlorid oder Zinkchlorid statt.

Zur Darstellung von Äthylal läßt man z. B. auf 1 kg Paraformaldehyd 2,5 kg Äthylalkohol, der 25 g Chlorwasserstoffgas als Katalysator enthält, etwa 15 Stunden bei 100° einwirken, alkalisiert und unterwirft das rohe Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation, wobei der zwischen 86—90° übergehende Anteil gesondert aufgefangen wird; man erhält so etwa 2 kg Ausbeute an Äthylal. Auf die entsprechende Weise lassen sich auch die übrigen Azetale herstellen, deren Anwendungen hauptsächlich auf pharmazeutischem Gebiete liegen.

Die Konstanten der wichtigsten Azetale sind folgende:

Methylal (Methylendimetyläther)	Kp_{760}	42,3°	D^{15}_{4}	0,867.
Äthylal (Methylendiäthyläther)	Kp_{760}	89°	D^{15}_{4}	0,851.
Azetal (Äthylendiäthylenäther)	Kp_{760}	102,2°	D^{15}_{4}	0,831.
Dimethylacetal (Äthylendimethyläther)	Kp_{760}	63,0°	D^{15}_{4}	0,859.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren lassen sich Azetale leicht in die Komponenten Aldehyd und Alkohol verseifen, gegen Alkali dagegen sind sie auch in der Kochhitze relativ beständig.

88. Zwecks Wasserabspaltung aus Essigsäure und Bildung dessen Anhydrids

leitet man Essigsäuredämpfe, die mit inerten Gasen verdünnt sein können, bei erhöhter Temperatur, meist 600—700° über geeignete Kontaktmassen und kühlt die Reaktionsgase darauf schnell auf 15—20° ab, um eine Hydra-

[1]) *Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. Schering)*, D. R. P. 451 535. [2]) E. P. 237 573.

tation des gebildeten Säureanhydrids zu vermeiden. Die Reaktion verläuft nach $2\,CH_3COOH \rightleftarrows (CH_3CO)_2O + H_2O$.

Das Verfahren wurde insbesondere von dem *Konsortium für elektrochemische Industrie*[1]) entwickelt. Geeignete Katalysatoren bilden Natriummetaphosphat oder Schmelzen von Lithiumkarbonat und Natriummetaphosphat, ferner Phosphate der Erdalkalimetalle.

Bei hoher Strömungsgeschwindigkeit — die stündliche Leistung von 1 l Kontaktmaterial beträgt maximal 1500 g Essigsäureanhydrid — erhält man ein Kondensat, das neben Wasser und nicht umgesetzter Essigsäure zu 50% aus Säureanhydrid besteht und frei von sonstigen Verunreinigungen ist. Die Aufarbeitung des Rohproduktes auf reines Essigsäureanhydrid erfolgt durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck.

Als Apparaturmaterial, an das infolge der hohen Reaktionstemperatur besondere Ansprüche gestellt werden müssen, empfiehlt sich V 2 A- oder V 7 M-Stahl, gewöhnlicher Stahl leidet dagegen schnell infolge von Korrosionserscheinungen.

Nach Angaben von *H. Dreyfuß*[2]) kann das Verfahren auch wie folgt abgeändert werden. Die Essigsäuredämpfe werden durch auf 250° erhitzte Phosphorsäure geleitet, wodurch Dehydratation erfolgt und die Abgase aus reinem Essigsäureanhydrid bestehen. Das freigewordene Wasser wird von der Phosphorsäure gebunden. Letztere wird fortlaufend abgezogen, das darin enthaltene Wasser abdestilliert und der Rückstand dem Kessel wieder zugeführt, so daß das Verfahren ein kontinuierliches Arbeiten gestattet. Befördert wird die Reaktion durch Zugabe von Bimssteinstücken zur Phosphorsäure.

Beide Verfahrensarten befinden sich in der Entwicklung, es kann jedoch angenommen werden, daß sie zum Teil die älteren verdrängen werden, da sie kontinuierliche Betriebsführung gestatten.

Zur Reinigung von rohem, synthetisch hergestellten Essigsäureanhydrid[3]), das als Verunreinigungen Schwefelverbindungen enthält, die etwa den gleichen Siedepunkt besitzen, wie Thioessigsäureanhydrid, destilliert man das Rohprodukt unter Zusatz von Metalloxyden, wie Mn_2O_3. Dieses geht mit den Verunreinigungen unlösliche Verbindungen ein, die bei der Destillation zurückbleiben.

89.

Kurz gestreift werden soll die Möglichkeit, Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser zu dehydratisieren. Beim Erhitzen von Ameisensäure

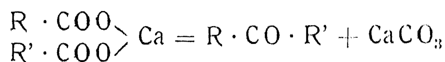
[1]) D. R. PP. 410 363, 417 731; E. PP. 194 719, 230 063, 272 923, 272 951; Schwz. P. 101 168; F. PP. 634 466, 563 452; Can. P. 243 849.

[2]) E. P. 280 972. [3]) *Dow Chem. Co.*, A. P. 1 467 074.

mit konzentrierter Schwefelsäure zerfällt sie bekanntlich in CO und H_2O. Nach eingehenden Versuchen von *J. B. Senderens*[1]) wirkt hierbei die Schwefelsäure nicht einfach wasserentziehend, sondern auch katalytisch. Bei genügendem Schwefelsäureüberschuß verläuft die Spaltung bereits bei nur wenig erhöhter Temperatur mit beträchtlicher Geschwindigkeit. Ein Gemisch von 1 Volumenteil Ameisensäure zu 6 Volumenteilen konzentrierter Schwefelsäure entwickelt bei 15° bereits langsam, bei 25° beträchtlich, bei 40° stürmisch Gas. Gemische von 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Ameisensäure entwickelt bei 87° in der Minute 8 ccm, bei 100° 40 ccm Gas. Verstärkt wird die Wirkung durch Zugabe geringer Mengen Aluminiumsulfat oder Kaliumbisulfat.

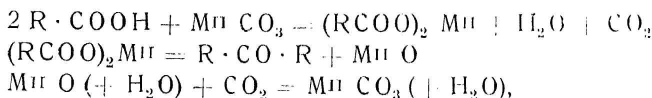
90. Gemeinsame Dehydratation und Kohlensäureabspaltung zwecks Darstellung von Ketonen aus Säuren.

Neben der bisher allgemein gebräuchlichen Methode der trockenen Destillation der Kalksalze organischer Säuren zur Gewinnung von Ketonen nach der Reaktionsgleichung



$$\begin{matrix} R \cdot COO \\ R' \cdot COO \end{matrix} \!\!>\! Ca = R \cdot CO \cdot R' + CaCO_3$$

kann diese Reaktion auch katalytisch durchgeführt werden und besitzt gegenüber der älteren den Vorteil, ein kontinuierliches Verfahren zu gewährleisten. Das Verfahren beruht darauf, Säuredämpfe bei der Zersetzungstemperatur von deren Kalziumsalzen über geeignete Karbonate zu leiten, primär entsteht hierbei das entsprechende Kalziumsalz der Säure unter H_2O- und CO_2-Abgabe, es zerfällt jedoch im Entstehungszustand sofort wieder unter Rückbildung von Karbonat und Bildung des entsprechenden Ketons gemäß den Gleichungen



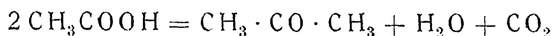
$$2\,R \cdot COOH + M^{II}\,CO_3 = (RCOO)_2\,M^{II} + H_2O + CO_2$$
$$(RCOO)_2M^{II} = R \cdot CO \cdot R + M^{II}\,O$$
$$M^{II}\,O\,(+ H_2O) + CO_2 = M^{II}\,CO_3\,(+ H_2O),$$

so daß der Prozeß sich kontinuierlich gestaltet und eine unbegrenzt lange Spaltung der übergeleiteten Säure bewirkt. Als zweckmäßige Katalysatoren können Erdalkali- und Zinkkarbonat Verwendung finden, daneben auch Manganoxydul, Thoriumoxyd und Eisenoxyd. Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens bedient man sich zumeist des Kalziumkarbonats, insbesondere wird es zur Azetondarstellung verwendet.

[1]) Compt. rend. de l'acad. des sciences **184**, 856 (1927).

91. Darstellung von Azeton aus Essigsäure unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung.

Das ältere Verfahren der Zersetzung von Graukalk zwecks Gewinnung von Azeton hat in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung verloren und ist durch das nachstehend beschriebene katalytische Verfahren ersetzt worden. Diese Ketonisierung der Essigsäure, die *Squibb*[1]) erstmalig beobachtete, als er Essigsäuredämpfe über mit Bariumazetat imprägnierten Bimsstein leitete, fand bald darauf eine größere Anzahl weiterer Bearbeiter, von denen *Haehn*[2]), *Sabatier*, *Senderens* und *Mailhe*[3]), *Darrin*[4]), *Hutin*[5]), *Rooney*[6]) und *Kultaschew*[7]) genannt seien. Dennoch hat es mehrere Jahre gedauert, bis dieses elegante Verfahren, das nach der Gleichung



$$2\,CH_3COOH = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O + CO_2$$

verläuft und einen einfachen, kontinuierlich laufenden Betrieb gestattet, in die Praxis Eingang fand, in der es dann aber binnen kurzem sämtliche anderen Methoden verdrängte. Eine Schwierigkeit bot zunächst die Nebenreaktion: $CH_3COOH = CO_2 + CH_4$, die durch die Auffindung und Verwendung von geeigneten Katalysatoren jedoch bald sehr wesentlich auf nur noch wenige Prozente zurückgedrängt werden konnte.

Das Verfahren wird folgendermaßen durchgeführt. Als Kontaktapparat dienen elektrisch heizbare Rohre oder sonstige Apparate, die mit Kontakt gefüllt sind und durch die die heißen Essigsäuredämpfe mit hoher Strömungsgeschwindigkeit durchgeleitet werden. Die etwa 300° heißen Reaktionsabgase werden schnell gekühlt, zur Entfernung nicht umgesetzter Essigsäure mit Sodalösung ausgewaschen und das wasserhaltige 80prozentige Azeton, das anschließend durch Rektifikation gereinigt werden kann, kondensiert. Die Ausbeute an Azeton beträgt durchschnittlich 90—95%. Verluste durch Methanbildung können bei Verwendung geeigneter Katalysatoren fast völlig vermieden werden.

Als Katalysatoren eignen sich nach *J. Senderens*[8]) bei 340—400° Tonerde, Thorium- und Uranoxyde, bei 390—410° Kupfer, nach *Mailhe*[9]) bei 250—280° Zinkstaub, bei 400° Zinkoxyd. Die patentrechtlich geschütz-

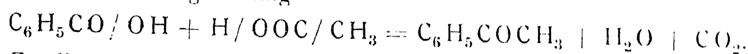
[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 187 (1895).
[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 1702 (1906).
[3]) Chem.-Ztg. **32**, 229, 244 (1908); **33**, 242, 253 (1909); **34**, 1173, 1182, 1201 (1910); Compt. rend. de l'acad. des sciences **146**, 1211 (1908); **148**, 927 (1909); **149**, 995 (1909); **154**, 1518 (1912); **156**, 830, 1730 (1913); **157**, 219 (1913).
[4]) Ind. Engin. Chem. **7**, 927 (1915). [5]) Rev. de Chim. Ind. **30**, 247 (1921).
[6]) Chem. Metall. Engin. **22**, 847 (1920).
[7]) Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **55**, 383 (1924).
[8]) Bull. Soc. chim. France **3**, 824 (1908); Ann. Chim. **4**, 476 (1905); **5**, 905, 916 (1909).
[9]) Bull. Soc. chim. France **5**, 618 (1909); Chem.-Ztg. **33**, 242, 253 (1909).

ten Verfahren, die von den Inhaberfirmen zum Teil ausgenützt werden, ohne daß Einzelheiten bisher bekannt geworden wären, sind aus nachfolgender Zusammenstellung ersichtlich.

Patentnummer	Patentinhaber	Katalysator	Bemerkungen
D. R. PP. 198 852 214 151 214 142	*Soc. Pages Camus & Co., Paris*	Erdalkaliazetat auf Trägern	
A. P. 1 048 814 Ö. P. 61 182	*Effront*	Koks	Überleiten eines Gemisches von Essigsäurewasserdämpfen bei 350—450°
D. R. P. 298 851	*Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. A. G.*	Azetate, Karbonate und Oxyde der Erdalkalien	320°, bei Druckverminderung niedriger
D. R. P. 435 347	*Chem. Fabrik v. Heyden A.-G.*	Gußeisenspäne	Oberhalb 300°
A. P. 1 315 525	*Union Carbide Co.*	Aktives Eisen, Manganoxyde	350°
Schwz. P. 88 187 E. P. 134 144 F. P. 493 165	*Soc. des Acieries et Forges de Firminy*	Mangandioxyd	350—450°
Schwz. PP. 87 756 92 117 E. PP. 137 388 138 679 Norw. P. 34 741	*Shawinigan Water and Power Co.*	Erdalkalioxyde auf Metallkörpern (Stahlkugeln) niedergeschlagen	450—500° Kat. bestehend aus 75—95% CaO, 25—5% MgO
E. P. 171 391 Schwed. P. 53 894 F. P. 543 283	*Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolaget*	Erdalkalioxyde auf Aluminiumgranalien	300—400°
Schwz. P. 102 276 E. P. 192 392 F. P. 561 377	*Elektrizitätswerk Lonza*	Thoriumverbindungen	350—450°

92. Azetophenon.

$C_6H_5COCH_3$, in der Arzneimittelsynthese als Ausgangsmaterial verschiedener Heilmittel verwendet, erhält man leicht katalytisch aus Eisessig und Benzoesäure durch Dehydratation und CO_2-Abscheidung nach der Reaktionsgleichung



$$C_6H_5CO/OH + H/OOC/CH_3 = C_6H_5COCH_3 + H_2O + CO_2.$$

Zu diesem Zweck leitet man ein Gemisch von 1,5 Teilen Eisessig und 1 Teil Benzoesäure bei 550° über Thoriumoxyd, das auf Bimsstein aufgetragen ist und erhält nach Abkühlen ein Reaktionsgemisch, das zu 80% aus Azetophenon neben geringen Mengen Azeton, Benzol, und nicht umgesetztem Eisessig und Benzoesäure besteht und durch fraktionierte Destillation leicht in seine Einzelbestandteile getrennt werden kann.

Weitere brauchbare Katalysatoren bilden bei 400—500° nach Untersuchungen von *P. Sabatier* und *A. Mailhe*[1]) Eisenoxyd, das durch Glühen von Ferrooxalat unter Luftabschluß, und Manganoxydul, das durch Erhitzen von Manganokarbonat in einer Methylalkoholdampfatmosphäre bei 400° erhalten wird. Das Verfahren ist in gleicher Weise für folgende Dehydratationen unter CO_2-Abspaltung verwertbar.

Säure	Keton	Ausbeute
Essigsäure	Azeton	quantitativ
Propionsäure	Propion	,,
n-Buttersäure	Dipropylketon	90 %
i-Buttersäure	Diisopropylketon	76 %
n-Valeriansäure	Dibutylketon	80 %
i-Valeriansäure	Diisobutylketon	70 %
Kapronsäure	Dipentylketon	75 %
i-Butylessigsäure	Diisoamylketon	85 %
Önanthsäure	Dihexylketon	78 %
Pelargonsäure	Dioktylketon	65 %

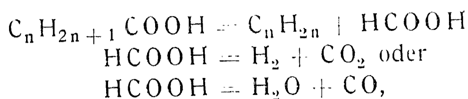
Säuregemische

Benzoesäure + Propionsäure	Phenyläthylketon
,, i-Buttersäure	Phenylisopropylketon
,, Buttersäure	Phenylpropylketon
,, i-Valeriansäure	Phenylisobutylketon
,, Kapronsäure	Phenylpentylketon

Wenn diese höheren Ketone zurzeit auch kein technisches Interesse besitzen, so sei ihre Darstellung durch die Tabelle doch angeführt, um die Allgemeingültigkeit der Reaktion aufzuzeigen.

93. Darstellung höherer Ketone.

Analog der Herstellung des Azetons lassen sich auch höhere Ketone aus den entsprechenden Fettsäuren darstellen, mit zunehmendem Molekulargewicht verschlechtert sich jedoch die Ausbeute in steigendem Maße unter vermehrter Kohlensäure- und Olefinkohlenwasserstoffbildung, etwa nach der Nebenreaktion



$$C_nH_{2n+1}COOH = C_nH_{2n} + HCOOH$$
$$HCOOH = H_2 + CO_2 \text{ oder}$$
$$HCOOH = H_2O + CO,$$

wobei diese reduktionsfähigen Gase weitere Säure zu dem entsprechenden Aldehyd reduzieren.

Auf aromatische Säuren ist diese Reaktion nicht anwendbar.

[1]) Compt. rend. de l'acad. des sciences **159**, 217 (1914).

VIII. Patentverzeichnis.

Deutsche Reichspatente.

Amerikanische Patente.

Englische Patente.

Nummer	Seite
2 194	144
4 411	53
15 775	90
25 454	49
105 064	118
105 065	118
108 459	118
110 545	118
130 035	118
131 301	76
131 302	76
131 303	76
134 144	152
136 543	30
136 923	89
137 388	152
138 679	152
140 784	42, 118
145 071	106, 110
147 578	34
148 892	78
151 086	118
152 494	125
152 495	125
152 960	35
153 252	110, 111
154 304	92, 118
154 579	75, 118
154 680	91, 118
155 775	42, 118
156 147	118
156 148	66
156 152	75
156 187	42
156 215	112
156 244	64, 106, 113
156 245	64,106,113

Nummer	Seite
156 538	112
156 540	112
156 916	92, 118
158 891	59
158 906	35
159 508	33
159 823	49
159 960	19
160 428	40
162 038	33
163 980	86
164 785	110
164 808	34
165 076	102
165 085	42, 118
165 728	93
166 249	23, 89
167 219	102, 108
169 145	112
170 152	48
171 391	34, 152
173 004	89, 90
173 539	88
173 723	113
173 724	113
173 789	113
174 327	56
174 611	78
174 642	78
174 643	78
182 487	107
182 843	110
184 184	53
184 627	94
185 757	127
186 316	46
189 091	106, 108
189 107	106, 108

Nummer	Seite
190 115	46
190 116	46
190 117	46
190 118	46
190 119	46
190 131	46
192 392	123, 152
194 719	149
195 061	49
195 598	56
195 950	56
197 302	56
197 319	109
199 886	64, 72, 108
200 760	46
206 158	86
207 488	46
208 656	30, 33
208 689	118
208 832	46
209 378	46
209 379	46
212 928	61
219 352	30
221 487	30
226 248	118
227 039	51
228 153	99
228 771	106, 110
230 063	149
235 125	46
235 126	46
235 127	46
237 573	148
237 688	108
238 900	130
241 221	46

Nummer	Seite
245 473	130
249 555	31
249 834	131
249 973	110
250 078	31
254 288	51
254 726	31
255 863	31
255 884	15, 35
255 904	34
260 305	119
262 306	29
262 832	118
263 198	31
263 199	31
263 201	106
263 483	31
263 877	88
266 007	103
266 133	30
267 554	19
270 040	30
271 564	31
272 923	149
272 951	149
273 263	129
276 687	51
278 324	119
280 165	46
280 712	41
280 939	33
280 972	149
281 307	103
282 112	17
282 634	51
284 582	142
286 309	33
286 633	46

Französische Patente.

Nummer	Seite
276 258	105
329 839	56
360 785	144
467 076	38, 86
479 656	75
487 411	118
487 412	118
489 688	118
493 165	152
497 479	42, 118
497 656	118
505 126	76
517 898	33

Nummer	Seite
518 086	118, 121
518 087	118, 121
518 104	41
518 574	118, 121
519 568	125
520 106	78
520 180	17
521 228	78
522 597	48
524 453	34
524 958	118, 121, 123
526 005	44, 102

Nummer	Seite
526 875	118
527 401	23
528 373	112
528 560	112
530 753	42, 118
532 163	106
532 265	34
532 343	34
532 561	66
532 908	118
532 909	118
532 913	118
533 292	86

Nummer	Seite
535 086	104
535 938	94
543 283	34, 152
543 569	89, 90
545 626	56
546 269	78
547 886	125
550 236	93
550 293	64, 72, 108
552 416	78
553 262	107, 113
554 178	111

Canadische Patente.

Schweizer Patente.

Norwegische Patente.

Schwedische Patente.

Holländische Patente.

Nummer	Seite	Nummer	Seite	Nummer	Seite	Nummer	Seite
5 401	112	6 037	102	7 521	112	16 146	35
5 572	18	6 968	34				

Dänische Patente.

Nummer	Seite
36 275	33
82 126	52

Österreichische Patente.

Nummer	Seite	Nummer	Seite	Nummer	Seite	Nummer	Seite
61 182	152	88 193	40	88 632	123	89 635	76
81 308	40	88 435	35	89 263	95	89 924	92
85 954	34	88 550	121	89 620	40	93 481	55
88 192	40	88 631	123				

IX. Namenverzeichnis.

X. Sachverzeichnis.



LINDER

BESTE FÜLLUNG FÜR:
ABSORPTIONS-TÜRME
REAKTIONS-GEFÄSSE
DESTILLIER-KOLONNEN
ENTSTAUBUNGSANLAGEN
KLÄR-EINRICHTUNGEN

DR. F. RASCHIG GMBH
CHEM·FABRIK·LUDWIGSHAFEN·A·RH

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Katalyse.

Die Ergebnisse der modernen Entwicklung der chemisch-physikalischen Erforschung beschleunigter homogener und heterogener Reaktionen. Von Dr. **Erwin Sauter**, Frankfurt a. M. Etwa 150 Seiten. Preis etwa RM. **10.—**, gebunden etwa RM. **11.50**. (Band 22 der Sammlung „Wissenschaftliche Forschungsberichte", herausgegeben von Dr. R. E. Liesegang.)

Erscheint Mitte 1930.

Katalyse und Adsorption I.

Von Dr. **Erwin Sauter**, Frankfurt a. M. (Kolloidtechnisches Übersichtsreferat in Koll.-Zeitschr. **46**, Heft 2, 1928.) Preis RM. 5.—.

INHALT: Über homogene Katalyse — Heterogene Katalysen — Die Adsorption der Gase — Chemosorption und ihre Beziehung zu den katalytischen Aktivierungsvorgängen.

Katalyse und Sorption II.

Von Dr. **Erwin Sauter**, Frankfurt a. M. (Kolloidtechnisches Übersichtsreferat in Koll.-Zeitschr. **49**, Heft 4, 1929.) Preis RM. 5.—.

INHALT: Ergebnisse neuerer Untersuchungen über Gasadsorption und die Rolle „ungesättigter" Adsorptionsstellen — Die Aktivierungswärmen katalytischer Reaktionen — Ausblick auf die Katalyseforschung.

Anorganische und organische Entfärbungsmittel.

Von Dr. **Leopold Singer**, Wien. VIII u. 251 Seiten stark (1929). Preis RM. **20.**—, geb. RM. **21.50**. (Band 20 der Sammlung „Technische Fortschrittsberichte", herausgegeben von Prof. Dr. B. Rassow.)

INHALT: I. Allgemeiner Teil: A. Einteilung und Vorkommen — B. [illegible] der Erden und Kohlen — Bleichkohlen — C. Theoretisches über Bleichung und [illegible] — D. Adsorption zum Zwecke der Bleichung in der Öl-, insbesondere Erdölraffination — II. Spezieller Teil: D. Herstellung der Bleichmittel — E. Anwendung der Bleichmittel. a) Entfärbung vegetabilischer und animalischer Öle, Fette und Wachse. b) Entfärbung von Mineralölen — Patente. c) Entfärbung von Zuckersäften — Patente. d) Entfärbungsmittel für sonstige Zwecke — Patente. — F. Wiederbelebung (Regenerierung) der Entfärbungsmittel — G. Wiederbelebung von gemischtem Material und Diverses. Nachträge — Patentlisten — Autoren- und Sachregister.